

**Substitutionsreaktionen an
Bor-Schwefel-Heterocyclen**

Tilman Taeger

1977

Substitutionsreaktionen an Bor-Schwefel-Heterocyclen

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades
des
Fachbereichs Chemie und Pharmazie
der
Ludwig-Maximilians-Universität
München



vorgelegt
von
Tilman Taeger
aus
Fürstenfeldbruck

1977



1. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Nöth

2. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Beck

Tag der mündlichen Prüfung: 30.11.1977

Der Künstler fühlt sich stets gekränkt,
Wenn's anders kommt, als wie er denkt.

Wilhelm Busch

Meiner Mutter,
Ulrike und Sebastian

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Januar 1975 bis Juni 1977 im Institut für Anorganische Chemie der Universität München unter Leitung von

Herrn Professor Dr. Heinrich Nöth

durchgeführt.

Ich bedanke mich bei meinem Lehrer für seine großzügige Führung, die wohlwollende Förderung und Hilfe bei der Anfertigung dieser Arbeit.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555616_0008

Inhaltsverzeichnis

	Seite
1 Einleitung und Aufgabenstellung	
1.1 Einleitung	1
1.2 Aufgabenstellung	3
2.1 1,2,4,3,5-Trithiadiborolane	4
2.1.1 Darstellung von 1,2,4,3,5-Trithiadiborolanen	4
2.2 Reaktionen der Trithiadiborolane unter Erhalt des Ringsystems	5
2.2.1 Ligandenaustausch zwischen Trithiadiborolanen und einfachen Boranen	9
2.2.1.1 Reaktion von 3,5-Dialkyl-1,2,4,3,5-trithiadiboro- lanen ($R = \text{Me}$, $\underline{\underline{5a}}$ und $R = {}^t\text{Bu}$, $\underline{\underline{5c}}$) mit Tribrom- boran BBr_3	9
2.2.1.2 Versuch zur Darstellung von 3-Ethyl-5-methyl- 1,2,4,3,5-trithiadiborolan $\underline{\underline{5ad}}$ aus $\underline{\underline{5ab}}$ und Tri- ethylboran	11
2.2.1.3 Darstellungsversuche von 3-Dimethylamino-5-alkyl- 1,2,4,3,5-trithiadiborolanen ($\underline{\underline{5ae}}$ und $\underline{\underline{5ce}}$)	13
2.2.2 Ligandenaustausch zwischen Trithiadiborolanen	15
2.2.2.1 Reaktion von 3,5-Dialkyl-1,2,4,3,5-trithiadiboro- lanen mit dem Dibromderivat $\underline{\underline{5b}}$	15
2.2.3 Nukleophile Substitution an Trithiadiborolanen	17
2.2.4 Spektroskopische Untersuchungen	19
2.2.4.1 Protonenspektren	19
2.2.4.2 Massenspektren	21
2.3 Mechanistische Aspekte der Ligandenneuverteilung zwischen Trithiadiborolan und Boranen	22
2.3.1 Darstellung ^{10}B -isotopenmarkierter Verbindungen	23
2.3.1.1 Darstellung von $^{10}\text{BBr}_3$ aus $^{10}\text{B}(\text{OH})_3$	24
2.3.1.2 Darstellung von $^{10}\text{BBr}_3$ aus amorphem ^{10}B	24
2.3.1.3 Darstellung von $\text{Me}^{10}\text{BBr}_2$	25
2.3.2 Zum Mechanismus der Substituentenumverteilung im Trithiadiborolan: Klärung durch ^{10}B -Isotopenmarkierung	27
2.3.2.1 Reaktion von ^{10}B -substituiertem Methyltrithiadiboro- lan $\underline{\underline{5a}}$ mit Tribromboran	27

2.3.2.2	Reaktion von Dimethyltrithiadiborolan <u>5a</u> mit ^{10}B -markiertem Bortribromid (1:2) (Darstellung von ($^{10}\text{B}_2$) <u>5b</u>)	30
2.3.2.3	Umsetzung von Dimethyltrithiadiborolan ($^{10}\text{B}_2$) <u>5a</u> mit Borsäureester	32
2.3.2.4	Umsetzung von Dibromtrithiadiborolan ($^{10}\text{B}_2$) <u>5b</u> mit Tris(dimethylamino)boran	35
2.3.3	Mechanismus der Ligandenneuverteilung zwischen verschiedenen Trithiadiborolanen	37
2.3.3.1	Reaktion von Dimethyltrithiadiborolan ($^{10}\text{B}_2$) <u>5a</u> mit dem Bromderivat <u>5b</u>	37
2.3.3.2	Reaktion von Dimethyltrithiadiborolan ($^{10}\text{B}_2$) <u>5a</u> mit nichtmarkiertem <u>5a</u>	42
2.3.4	Ligandenaustausch an anderen Borheterocyclen	44
2.3.5	Diskussion des Ligandenaustausches an B-S-Heterocyclen	46
2.3.6	Spektroskopische Untersuchungen	52
2.3.6.1	NMR-Spektroskopie	52
2.3.6.2	Massenspektren	54
2.4	Reaktion von 3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan <u>5a</u> mit Aminen: "Abbau" des Ringsystems	57
2.4.1	Aminolyse von Dimethyltrithiadiborolan <u>5a</u> mit primären Aminen	58
2.4.1.1	Bildung von 3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-dithiaazadiborolidinen <u>N5</u>	58
2.4.1.1.1	Reaktion von Dimethyltrithiadiborolan <u>5a</u> mit Anilin	59
2.4.1.1.2	Aminolyse von Dimethyltrithiadiborolan <u>5a</u> mit tert.-Butylamin	60
2.4.1.1.3	Aminolyse von Dimethyltrithiadiborolan <u>5a</u> mit Isopropylamin	64
2.4.1.1.4	Aminolyse von Dimethyltrithiadiborolan <u>5a</u> mit Ethylamin	66
2.4.1.2	Bildung von 2,4,6-Trimethyl-1-thiaborazin <u>N6a</u> und 3,5,2,4,6-Pentamethyl-1-thiaborazin <u>N6b</u> bei der Aminolyse von <u>5a</u> mit primärem Amin	69
2.4.2	Aminolyse von 3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan <u>5a</u> mit sekundären Aminen	73

2.4.2.1	Aminolyse von Dimethyltrithiadiborolan <u>5a</u> mit Dimethylamin	74
2.4.2.2	Aminolyse von Dimethyltrithiadiborolan <u>5a</u> mit N-Methylanilin	78
2.4.3	Zusammenfassung: Reaktionen des Trithiadiborolan-systems	78
3	Aminomercaptoborane und ihre Thioester	80
3.1	Zur Nomenklatur	80
3.2	Einleitung	80
3.3	Darstellung von Aminomercaptoboranen und ihren Derivaten	81
3.3.1	Zur Darstellung von Aminomercaptoboranen des Typs $\text{RB}(\text{SH})\text{NR}'$	82
3.3.2	Zur Darstellung von (Organylamino)perthiomethylboranen des Typs $\text{MeB}(\text{SSH})\text{NRR}'$	84
3.3.3	Zur Darstellung von Amino(organylthio)boranen und einigen Derivaten	84
3.4	Chemische, physikalische und strukturelle Eigenschaften der Aminomercaptoborane, ihrer Thioester und einiger ihrer Derivate	86
3.4.1	(Alkylamino)mercaptoalkylborane, Verbindungen des Typs $\text{RB}(\text{SH})\text{NR}^1\text{R}^2$	86
3.4.1.1	Aminoperthioborane und Bis(aminomethylboryl)disulfan.	92
3.4.2	Amino(organylthio)borane; Verbindungen des Typs $\text{RB}(\text{SMe})\text{NHR}'$	96
3.4.2.1	Methyl(alkylamino)(methylthio)boran	96
3.4.2.2	^t Butyl(alkylamino)(methylthio)borane	99
3.4.3	N,N'-Di(isopropyl)hydrazinomethylthiomethylboran <u>7</u> , ein β -funktionelles Monohydrazinoboran	103
3.4.4	NMR-Untersuchung der Aminomercaptoborane und ihrer Thio-Ester	104
3.4.5	Massenspektren der Amino(organyl)mercaptoborane	106
3.5	Untersuchung der Rotationsisomerie von Aminomercaptoboranen mit Hilfe der dNMR-Methode	108
4	Bor-Silicium-Schwefel-Heterocyclen	114
4.1	Einleitung	
4.2	Darstellung von B-S-Si-Heterocyclen	115

	Seite
4.2.1 2,3,5-Hexamethyl-2,3,5,1,4-trisiladithiolan, <u>8c</u>	116
4.2.2 Umsetzung von Hexamethyltrisiladithiolan <u>8c</u> und Okta- methyl-tetrasiladithian, <u>8d</u> mit Halogenverbindungen ..	116
4.3 Chemische, physikalische und spektroskopische Eigen- schaften der neuen Heterocyclen	120
4.3.1 2,3,5-Hexamethyl-2,3,5,1,4-trisiladithiolan, <u>8c</u>	120
4.3.2 2,3-Tetramethyl-5-phenyl-1,4,2,3,5-disiladithia- borolan, <u>9</u>	120
4.3.3 4,5-(Bisdimethylamino)-2-dimethyl-1,3,2,4,5-dithia- siladiborolan, <u>10</u>	121
4.3.4 2,3,5,6-Tetrakis(dimethylamino)-1,4-dithiatetra- borinan, <u>11</u>	122
5 Tris(tert.-butyl)boran, <u>12a</u> und tert.-Butylborane R_2BX und RBX_2	123
5.1 Einleitung	123
5.2 Darstellung von Tris(tert.-butyl)boran, <u>12a</u>	124
5.3 Eigenschaften des Tris(tert.-butyl)borans, <u>12a</u>	126
5.4 Di(tert.-butyl)borane des Typs R_2BX	128
5.5 Spektroskopische Untersuchungen	129
5.5.1 Tris(tert.-butyl)boran, <u>12a</u>	129
5.5.2 Additionsverbindungen von Tris(tert.-butyl)boran und einige Substitutionsprodukte	131
6 Experimenteller Teil	135
6.1 Allgemeines zur Arbeitstechnik	135
6.2 Ausgangsverbindungen	136
6.3 Beschreibung der Versuche	138
7 Zusammenfassung	182
8 Literaturverzeichnis	
9 Anhang	
Dank	
Lebenslauf	

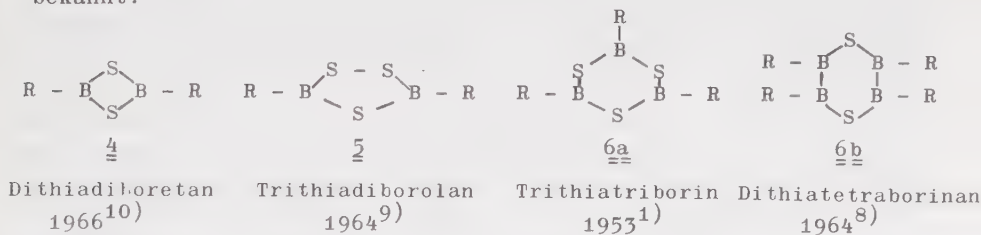
Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen:

Abb.	Abbildung
Me	Methyl
Et	Ethyl
ⁱ Pr	iso-Propyl
ⁿ Bu	n-Butyl
^t Bu	tert.-Butyl
Ph	Phenyl
Abs.	Absatz
Kap.	Kapitel
LM	Lösungsmittel
RT	Raumtemperatur
δ	chemische Verschiebung
Δ	Änderung der chem.Verschiebung
$\Delta G^\ddagger$	freie Aktivierungsenthalpie
$\nu_{\max}$	maximale Aufspaltung eines ¹ H-NMR-Signals bei Rotations-gehinderten Aminoboranen
PE	Photoelektronen
m/e	relative Masseneinheiten
m [*]	metastabiler Übergang im Massenspektrum
MS	Massenspektroskopie
NMR	Nuclear Magnetic Resonance
dNMR	dynamic Nuclear Magnetic Resonance
¹⁰ B	90proz. Anreicherung von ¹⁰ B-Isotopen
ⁿ B	natürliche Verteilung der B-Isotope
¹¹ B	verwendet wie ⁿ B, auf Sonderfälle ist im Text hingewiesen
stat _B	statistische Verteilung von Borisotopen bei Markierungs- versuchen
min,h,d	Minuten, Stunden, Tage.

1 Einleitung und Aufgabenstellung

1.1 Einleitung

Vor 25 Jahren wurden erstmals cyclische Verbindungen des dreiwertigen Bors mit dem Element Schwefel von WIBERG und STURM¹⁾ beschrieben: Sie erkannten die STOCK'schen²⁾ Additionsverbindungen $B_2S_3 \cdot BX_3$ als Derivate des Trithiatriborins $(XBS)_3$, 6a. Während in der Folge umfangreiche Untersuchungen von GOUBEAU³⁾, MIKHAILOV⁴⁾, FINCH⁵⁾, LAPPERT⁶⁾ und SHORE⁷⁾ eine Vielzahl nicht-cyclischer und carbocyclischer Organylthioborane zugänglich machten, wurden weitere reine BS-Heterocyclen von MALHORTA⁸⁾, SCHMIDT und SIEBERT⁹⁾ sowie von FORSTNER und MUETTERTIES¹⁰⁾ in den Jahren 1964 und 1966 charakterisiert. Heute sind folgende BS-Heterocyclen bekannt:



Daneben wurden in jüngster Zeit zahlreiche Heteroanaloge von 5, insbesondere durch D.NÖLLE und H.NÖTH^{11,12,13)}, synthetisiert und charakterisiert, in denen der Schwefel teilweise oder auch ganz durch N und/oder O ersetzt ist.

Theoretische Untersuchungen über die BS-Bindung führten zu unterschiedlichen Auffassungen über etwaige π -Bindungsanteile in dieser Bindung, wie sie zwischen Bor und den elektronegativen Elementen N, O und F als erwiesen gelten können¹⁴⁾. Während GOUBEAU¹⁵⁾ aus dem

geringen Elektronegativitätsunterschied zwischen Bor und Schwefel auf Abwesenheit von π -Anteilen schloß und VAHRENKAMP¹⁶⁾ aufgrund schwingungsspektroskopischer Untersuchungen an den Methylthioborane zum gleichen Ergebnis kam, deuten besonders photoelektronenspektroskopische Befunde im Verein mit CNDO/S-Rechnungen^{17,18)}, aber auch ab-initio-Studien¹⁹⁾ auf eine Stabilisierung der BS-Bindung durch merkliche π -Bindungsanteile hin. Die vorsichtige Anwendung des Isosterie-Prinzips und der Hückelschen $(4n+2)\pi$ -Elektronenregel auf anorganische Heterocyclen lassen eine grobe Abschätzung der Stabilität und Bildungstendenz dieser Verbindungen zu^{20,12)}. So erweisen sich 4π -Elektronen-Heterocyclen wie 4 und 6b als vergleichsweise instabil und präparativ schlecht zugänglich. Dagegen wird die erhöhte Bildungstendenz und Stabilität der 6π -Elektronen-Systeme 5 und 6a schon aus der großen Anzahl ihrer bisher charakterisierten Derivate deutlich.

Wenn man weiter die Stabilitätsverhältnisse der BN- und BO-Heterocyclen auf ihre Schwefelanaloga überträgt^{12,24)}, sollte 5 gegenüber 6a energetisch bevorzugt sein, wofür zahlreiche experimentelle Hinweise auch tatsächlich sprechen²¹⁾. So läßt sich z.B. das Bromderivat von 6a durch Erwärmen mit elementarem Schwefel in das 3,5-Dibrom-1,2,4,3,5-trithiadiborolan überführen²⁸⁾. Als Erklärung bieten sich die günstigen geometrischen Verhältnisse der planaren 5-Ring-Systeme an²¹⁾.

Die allgemein erhöhte Labilität der BS-Bindung zeigt sich im Fehlen der Grundkörper sowohl der Trithiatriborine 6a, (HBS)₃, als auch der Trithiadiborolane 5, (HBS)₂S, deren N-²²⁾ und O-²³⁾ Analoga bekannt sind.

Obgleich die Trithiadiborolane 5 als die am gründlichsten untersuchten cyclischen BS-Verbindungen gelten dürfen, ist über die Mechanis-

men ihrer Reaktionen auch heute noch sehr wenig bekannt.

1.2 Aufgabenstellung

Drei Reaktionstypen sind Heterocyclen des Bors gemeinsam: die Substitution exocyclischer Liganden, Abbau des Ringsystems und die Bildung von Donor-Akzeptor-Komplexen.

Die vorliegende Arbeit sollte anhand ausgewählter Beispiele die Kenntnis über diese Reaktionsweisen am Trithiadiborolansystem erweitern und insbesondere zur Aufklärung der Mechanismen dieser Reaktionen beitragen. Hierzu sollte vor allem die Kernresonanzspektroskopie eingesetzt werden. Daher war die Wahl geeigneter Substituenten am B_2S_3 -Ringsystem Voraussetzung. Neben chemischen Methoden war über die Isotopenmarkierung im Verein mit massenspektroskopischen Meßmethoden ein detaillierter Einblick in die Reaktionsabläufe zu erwarten^{24,12)}.

Die Reaktion von Trithiadiborolanen mit Aminen führt in Abhängigkeit von der Stöchiometrie^{12,25)}, der Substituenten an Bor und Amin sowie den Reaktionsbedingungen²⁶⁾ zu unterschiedlichen Produkten, unter anderem auch zu Ringsystemen, für die ein verringertes S/B - Verhältnis charakteristisch ist. Der Bildung dieser BNS-Ringsysteme, sowie den beim Ringabbau auftretenden Zwischenprodukten galt besonderes Interesse, da sie Einblick in den Mechanismus der Reaktion erlauben und eventuelle Möglichkeiten zur Steuerung des Reaktionsablaufs erkennen lassen.

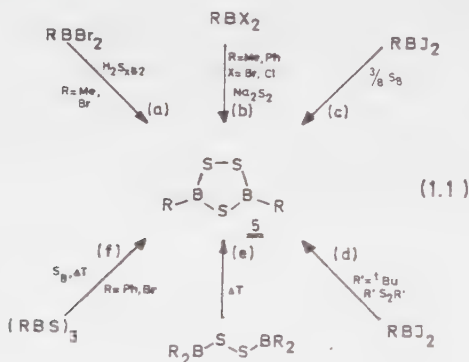
Die Bor-Schwefelverbindungen sind im Vergleich zu ihren Stickstoffanaloge noch wenig untersucht. Eine breite Palette zugänglicher Verbindungen sollte das Erkennen gemeinsamer Verhaltensweisen und das Formulieren allgemeiner Regeln erlauben. Weiteres Ziel der vorlie-

genden Arbeit war daher die Erweiterung dieser Basis.

2.1 1,2,4,3,5-Trithiadiborolane

2.1.1 Darstellung von 1,2,4,3,5-Trithiadiborolanen

In den vergangenen zwölf Jahren wurden zahlreiche Synthesewege (vgl. Schema 1) für das Trithiadiborolansystem von M. SCHMIDT und W. SIEBERT²⁷⁾ erarbeitet, die uns zugleich die hohe Bildungstendenz dieses Heterocyclus vor Augen führen.



Schema 1: Zur Darstellung von 1,2,4,3,5-Trithiadiborolanen

Trotz vielfältiger Darstellungsmöglichkeiten sind einige wichtige Derivate von 5 nicht auf den in Schema 1 skizzierten Wegen zugänglich. So scheitert z.B. die Darstellung des Chlorderivats ($R = Cl$) nach der Kondensationsmethode (1a) an der, durch BCl_3 und gebildetes 3,5-Dichlor-1,2,4,3,5-trithiadiborolan katalysierten Zersetzung der Sulfane H_2S_x ²⁸⁾. Derivate, die nicht direkt zugänglich

sind, werden jedoch oft durch Substitution der borständigen Reste erhalten²⁷⁾ (siehe 2.2 und 2.3).

Für die Darstellung großer Mengen von 3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan hat sich die Kondensationsmethode (1.1a) bewährt, obwohl die Ausbeuten selten höher als 65% lagen. Das verbesserte Verfahren nach D.NÖLLE¹²⁾ steigerte die Ausbeute zwar auf >90%, jedoch ist es recht aufwendig und durch Einsatz großer Lösungsmittelmengen zeitraubend. Daher wurde eine weitere Verbesserung der Darstellungsmethode angestrebt.

Für die geringeren Ausbeuten nach Methode (1.1a) machen die Auto-
ren im Fall der B-Alkyltrithiadiborolane im Vergleich zum Bromderi-
vat die reduzierte Lewis-Acidität der Alkyldibromborane verantwort-
lich²⁸⁾. Verzichtet man auf ein Lösungsmittel, erhöht sich zwar die
Reaktionsgeschwindigkeit genügend, andererseits wird jedoch der Sul-
fanzerfall beschleunigt. Um die Ausbeute zu optimieren, muß daher
ein 30-50 proz. Überschuß an "Rohsulfan", $H_2S_{5,5}$,⁵¹⁾ eingesetzt wer-
den. Unter diesen Bedingungen fallen $(RB)_2S_3$ -Verbindungen* in Aus-
beuten um 90% und genügender Reinheit** an²⁹⁾.

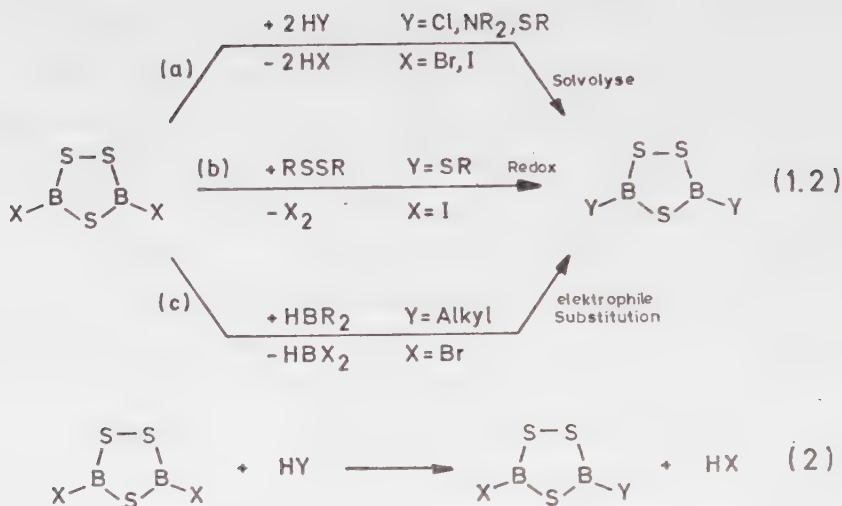
2.2 Reaktionen der Trithiadiborolane unter Erhalt^{***} des Ringsystems

Substitutionsreaktionen am Trithiadiborolan-System wurden von
M.SCHMIDT und W.SIEBERT^{27,28)} hauptsächlich unter präparativen
Aspekten untersucht. Sie fanden drei verschiedene Substitutionsmög-
lichkeiten:

* Dieses Verfahren ist auch zur Darstellung des Bromderivats geeignet. Wegen erhöh-
ter Sulfanzersetzung muß das Rohsulfan in größerem Überschuß eingesetzt werden;
Ausbeute 80%.

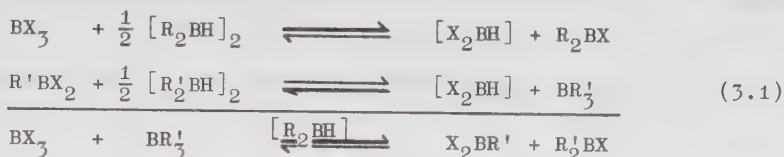
** Das Produkt ist nach der Rohdestillation nicht immer ganz HBr -, H_2S - und $MeBBr_2$ -
frei. Daher empfiehlt sich eine weitere Reinigung durch nochmalige Destillation.

*** "Erhalt" des Ringsystems schließt die identische Substitution von Ringbausteinen
ein (siehe Abs. 2.4).



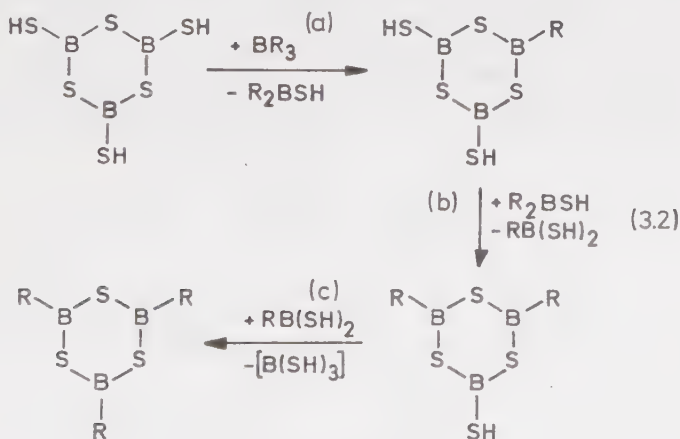
Die Substitution nach (1.2a) und (2) stellt eine Solvolysereaktion mit einem nukleophilen Angriff von Y auf das Boratom dar. Voraussetzung für die Substitution von X ist, daß die exocyclische B-X-Bindung reaktiver als die endocyclischen B-S-Bindungen ist (siehe Abs.2.4). Geringer ist die Anwendungsbreite von Reaktion (1.2b), ein Beispiel der eleganten SIEBERT-schen^{27,30)} Redoxumsetzungen von Iodboranen mit Sulfanen. Besonderes Interesse gebührt der Substitutionsreaktion nach (1.2c). Hier ist weniger die Methode des elektrophilen Ligandenaustausches als das Ergebnis dieser Reaktionen erwähnenswert: Bekanntlich katalysieren BH-Verbindungen Ligandenaustauschreaktion-

en³¹⁾, z.B. nach R.KÖSTER³²⁾ die Dissymmetrisierung verschiedener



Organoborane.

Die erhöhte Mobilität des Hydridliganden gegenüber dem Organylrest ist aus den Hydroborierungsreaktionen allgemein bekannt³³⁾. Der Hydrierungsversuch von SIEBERT²⁷⁾ gemäß (1.2c) belegt jedoch eine bevorzugte Wanderung des Alkylrestes. Ein ähnliches Resultat lieferten auch erste Untersuchungen an BS-Heterocyclen, die von WIBERG und STURM¹⁾ schon 1953 beschriebenen Substitutionsreaktionen an Methathioborsäure mit einfachen Boranen, wie folgende vereinfachende Reaktionsgleichungen veranschaulichen:



Die Reaktion sollte für R = Me nach dem ersten Schritt (3.2a), spätestens nach (3.2b) beendet sein, da bekanntlich zur Nachbargruppenbeteiligung befähigte Liganden³¹⁾ bevorzugt ausgetauscht werden. Be-

sonders leicht werden Halogen-, Hydrid- und Schwefelliganden, deren $pp\pi$ -Rückbindung zum Bor nur schwach ist, ausgetauscht. Sie stabilisieren den 4-Zentren-Übergangszustand auf Grund freier Elektronenpaare, wie dies z.B. in der Abb.1 gezeigt ist.

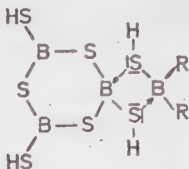
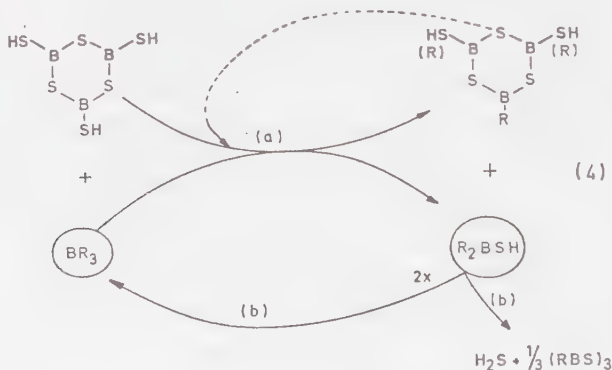


Abb.1

Obige Reaktionsfolge verlangt demgegenüber Alkylübertragung. Dies erscheint angesichts der geringen anionischen Wanderungstendenz von Alkylgruppen^{24,31)} unwahrscheinlich.

Eine zu (3) alternative Reaktionsfolge (4), in der als Organylüberträger immer BR_3 wirkt, kann auf Grund der Reaktionsbedingungen (siedendes CS_2 oder RT) ausgeschlossen werden, da Reaktionen gemäß (4b) erst oberhalb $150^\circ C$ ablaufen^{27,34)*}.



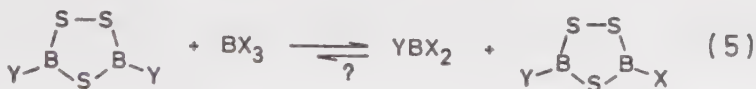
* Es sei angemerkt, daß eventuelle katalytische Effekte, z.B. durch Lewis-säuren oder Anwesenheit von BH-haltigen Verbindungen, eine starke Verminderung der Aktivierungsenergie und damit einen Reaktionsablauf bei den oben genannten Bedingungen ermöglichen können³¹⁾.

Somit kann die Alkylierung der Metathioborsäure nach (3.2) oder (4) als ein weiteres Beispiel für eine "anomale" Ligandenaustauschreaktion gelten.

Um diesen Reaktionstyp besser kennenzulernen, wurden einige Borane mit Trithiadiborolanen umgesetzt und, da keine reinen Verbindungen isoliert werden konnten (siehe 2.3), die Produkte spektroskopisch untersucht.

2.2.1 Ligandenaustausch zwischen Trithiadiborolanen und einfachen Boranen

Trithiadiborolane setzen sich mit Boranen entsprechend vereinfachtem Schema (5) zu unsymmetrisch substituierten Trithiadiborolanen und gemischt-substituierten Boranen um.



Die Geschwindigkeit des Austausches hängt dabei von der Art des eingesetzten Borans ab, die zu folgender Reaktivitätsreihe für BX_3 führte

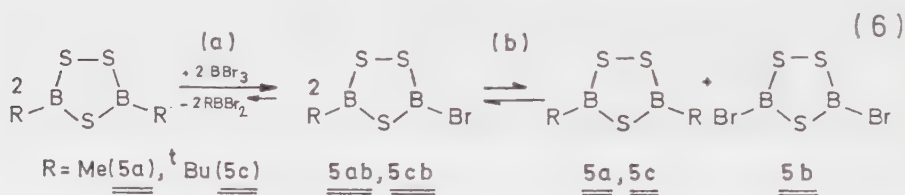


2.2.1.1 Reaktion von 3,5-Dialkyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolanen ($\text{R} = \text{Me}$, 5a und $\text{R} = \text{tBu}$, 5c) mit Tribromboran BBr_3

Die Umsetzung äquimolarer Mengen Bortribromid mit 3,5-Dialkyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolanen (5a, 5c) führt bei $>60^\circ\text{C}$ nach (6) in glatter Reaktion zum gemischt-substituierten 3-Brom-5-alkyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan.*

*vergleiche Zit. 63

Wie die NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt, entsteht dabei auch ein geringer Prozentsatz der vollbromierten Spezies 5b. Dies läßt sich daran erkennen, daß trotz stöchiometrischer Umsetzung von 5a bzw. 5c mit BBr_3 , die im ^{11}B -NMR-Spektrum zu drei gleich intensiven Signalen führt, im Protonen-NMR im Falle der Methylverbindung noch ca. 15 Prozent der Ausgangsverbindung nachzuweisen sind.



Dies deutet zunächst auf eine Konkurrenzreaktion zwischen 5a (5c) und 5ab (5cb) um das Bortribromid hin. Da aber bei der destillativen Aufarbeitung 5ab (5cb) nicht gefaßt werden kann, muß auf ein nachgelagertes Gleichgewicht (6b) geschlossen werden, das bei der Destillation durch laufendes Abtrennen von 5a (5c) nach rechts verschoben wird (vergl. Zit. 24).

Die Labilität von BS-Systemen kompliziert die Darstellung gemischt-substituierter Trithiadiborolane und verhindert, wie obige Hinweise zeigen, die Reindarstellung solcher Derivate bei destillativer Aufarbeitung auf den üblichen präparativen Wegen.

Eine Stabilisierung asymmetrisch substituierter Trithiadiborolane versprach die Einführung eines sterisch anspruchsvollen Alkylrests in das Trithiadiborolan. Die Unterdrückung des Nachfolgeggleichgewichts (6b) sollte die Darstellung unsymmetrisch substituierter Trithiadiborolane ermöglichen. Dies war für die tert.-Butyl-Verbindung 5c zu erwarten, da tert.-Butylgruppen in Organoboranen Ligandenaustausch-

reaktionen verhindern³¹⁾:

Die Umsetzung von 3,5-Di(tert.-butyl)-1,2,4,3,5-trithiadiborolan $\underline{\underline{5c}}^*$ mit Tribromboran erfordert zur Umsetzung nach (6a) leicht erhöhte Temperaturen ($\sim 70^\circ\text{C}$), was einer "sterischen Behinderung" der Reaktion entspricht. Die ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung zeigt jedoch keine Möglichkeit, zwischen dem gemischt-substituierten Trithiadiborolan $\underline{\underline{5cb}}$ und unverbrauchtem $\underline{\underline{5c}}$ (und einer dazu äquimolaren Menge $\underline{\underline{5b}}$) zu unterscheiden (Versuch 4), da die Protonen-Resonanzen für $\underline{\underline{5cb}}$ und $\underline{\underline{5c}}$ nicht mehr aufgelöst werden (vergl. 2.2.2.1). Weitere Zugabe von BBr_3 liefert quantitativ tert.-Butyldibromboran, dessen Darstellung auf anderen Wegen bisher nicht gelang. Hier zeigt sich ein präparativer Nutzen dieser Reaktion.

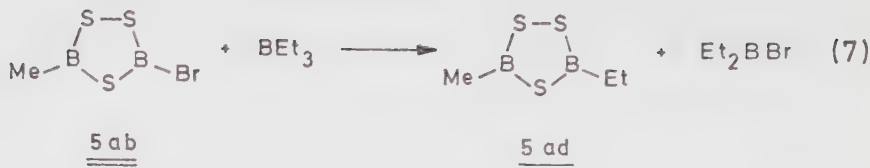
2.2.1.2 Versuch zur Darstellung von 3-Ethyl-5-methyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan $\underline{\underline{5ad}}$ aus $\underline{\underline{5ab}}$ und Triethylboran

Während die Reindarstellung der bromsubstituierten Derivate $\underline{\underline{5ab}}$ und $\underline{\underline{5cb}}$ wegen des Gleichgewichts (6b) nicht gelang, schien die Möglichkeit der Isolierung unterschiedlich alkylsubstituierter Derivate wie $\underline{\underline{5ac}}$ und $\underline{\underline{5ad}}$ aufgrund geringer anionischer Wanderungstendenz von Alkylgruppen wesentlich günstiger (Versuch 5, siehe auch 2.2.3).

Daher wurde eine nach 2.2.1.1 (Versuch 8) frisch dargestellte Lösung von $\underline{\underline{5ab}}$ mit einem Überschuß an Triethylboran umgesetzt. Der Fortschritt der Reaktion wurde an Hand der Bildung von Diethylbromboran ^{11}B -NMR-spektroskopisch^{**} verfolgt:

* Zur Darstellung von $\underline{\underline{5c}}$ siehe 2.2.3, Seite 17

** Eine ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung ist wegen der Komplexität der erhaltenen Spektren wenig aussagekräftig und unterblieb.



$\delta^{11}\text{B}$ in ppm:

71.4 58.0 86.9 71.5 - 70.7 81.2

Das Schrumpfen des Resonanzsignals bei $\delta^{11}\text{B}$ 58ppm und das synchrone Anwachsen des Peaks bei $\delta^{11}\text{B}$ 81,2ppm verdeutlichter den Reaktionsstand.

Die Reaktion erfordert, entsprechend der für Alkylwanderung zu erwartenden höheren Aktivierungsenergie, erhöhte Reaktionstemperaturen (90°C, Rückflußbedingung für BEt_3). Daher mußte auch ein erhöhter Anteil an Symmetrisierungsprodukten erwartet werden (6b).

Nach dreistündiger Reaktion und nachdem alles Leichtflüchtige abgetrennt war, zeigte der Rückstand ein breites, symmetrisches Signal im ^{11}B -NMR-Spektrum bei 71,5-70,5 ppm für das entstandene Produktgemisch.* Die destillative Aufarbeitung lieferte keine sauberen Fraktionen. Die massenspektroskopische Untersuchung einer Mittelfraktion zeigte (bei 20eV Ionisierungsenergie) folgende Zusammensetzung**:

* Für ein nicht äquimolares Gemisch von 5a und 5d sollte man ein asymmetrisches ^{11}B -Signal erwarten.

** Die Massenspektroskopie war die einzige zugängliche Methode, die eine Unterscheidung eines Produktgemisches aus 5a, 5ad und 5d von einem äquimolaren Gemisch von 5a und 5d erlaubte. Dabei ist der prozentualen Zusammensetzung nur ein beschränkter Wahrheitsgehalt zuzumessen, da die Ionisierungsquerschnitte von 5a, 5ad und 5d unbekannt sind.

Aus analytisch günstigeren Fällen wie 5ab, wo die verschiedenen Spezies (5ab und 5a) durch ihre unterschiedlichen Signale der B-CH_3 -Protonen im ^1H -NMR-Spektrum erkennbar sind, ist jedoch bekannt, daß eine grobe Abschätzung der Zusammensetzung aus den Massenspektren hier zulässig ist.

$$\underline{\underline{5a}}, 38,2\% \frac{m}{e} = 148$$

$$\underline{\underline{5ad}}, 30,7\% \frac{m}{e} = 162$$

$$\underline{\underline{5d}} \quad 31,1\% \frac{m}{e} = 176$$

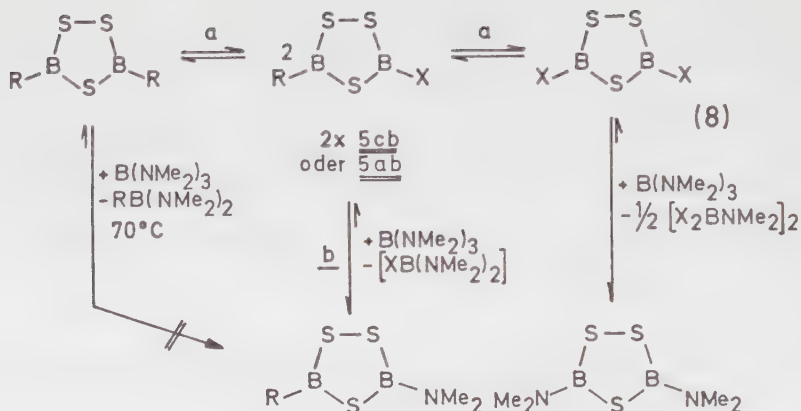
Daraus wird ersichtlich, daß die Darstellung asymmetrisch-alkylierter Trithiadiborolane zwar prinzipiell möglich ist, aber die hier gewählten Reaktions- und Aufarbeitungsbedingungen eine Reindarstellung nicht erlauben.

2.2.1.3 Darstellungsversuche von 3-Dimethylamino-5-alkyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolanen (5ae und 5ce)

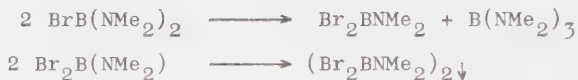
In den vorstehenden Versuchen wurden, im Vergleich zu den Ringsystemen, stärkere Lewissäuren mit Trithiadiborolanen zur Reaktion gebracht. Eine Umkehr der Reaktionspolarität könnte zu einem veränderten Reaktionsablauf (eventuell Ringabbau) führen, d.h. daß nun die höhere Lewis-Acidität des Ringsystems zum Tragen kommt und die Reaktionsrichtung bestimmt.

3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan 5a reagiert mit Tris(dimethylamino)boran auch nach vierstündigem Erwärmen auf 70°C nicht in nachweisbarer Menge. Hingegen reagierte ein frisch bereitetes Gemisch, das zu etwa 80% aus 5cb bestand (vgl. S.14) mit $B[N(CH_3)_2]_3$ bei 65°. Die fraktionierte Kondensation lieferte ein Gemisch aus 5ce und 5c im Verhältnis 2:1, im Rückstand reicherte sich 5e an. Eine Reindarstellung von 5ce gelang auf diesem Wege jedoch nicht (Versuch 7).

Der Reaktionsablauf ist wie folgt zu skizzieren (8):



X = Br, R = ^tBu, Me



Im Gegensatz zu 5cb (Versuch 7) reagiert 5ab (Versuch 6) mit Tris(dimethylamino)boran bereits bei RT stark exotherm. Der Reaktionsverlauf zeigt keine auffälligen Unterschiede zur Reaktion von 5cb mit Tris(dimethylamino)boran; 5ae konnte in einer Fraktion auf ~90% angereichert werden. Aus allen Fraktionen schied sich beim Stehen dimeres Dimethylaminodibromboran ab, das bei der Destillation monomer übergeht und auf Grund zu geringer Siedepunktsdifferenz zu 5a, 5ae und 5e nicht abgetrennt werden kann^{20c, 24}).

2.2.2 Ligandenaustausch zwischen Trithiadiborolanen

Beispiele für den Substituentenaustausch zwischen BX_3 und BY_3 bietet die Literatur in großer Fülle^{20a,22,31}). Weniger ist über Reaktionen cyclischer mit offenkettigen Bor-Verbindungen bekannt^{1,22,27,41,45-49}) und Substituentenaustauschreaktionen unter Bor-Heterocyclen wurden erst in allerjüngster Zeit untersucht^{12,24,44,50}).

Während die Dissymmetrisierung verschiedener Borazine gemisch-substituierte Derivate präparativ zugänglich macht⁴⁴), scheinen die gemischt-substituierten Trithiatriborine umgekehrt eine Symmetrisierungstendenz zu besitzen⁵⁰). Fünfgliedrige Bor-Stickstoff-Heterocyclen dissymmetrisieren leicht²⁴), wenn sie funktionell substituiert sind ($\text{Hal}, \text{NR}_2, \text{OR}$).

Über das Verhalten unsymmetrisch-substituierter Trithiadiborolane ist bisher nichts bekannt. Die Chance, gemischt-substituierte Trithiadiborolane aus Komproportionierungsgleichgewichten zu erhalten, schien auf Grund der vorstehenden Versuche gering; jedoch sollte aus der Lage der Austauschgleichgewichte eine Abschätzung der Stabilität unsymmetrischer Trithiadiborolane möglich sein. Wie Gleichung (6b) zeigt, sind derartige Reaktionen prinzipiell möglich.

2.2.2.1 Reaktion von 3,5-Dialkyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolanen mit dem Dibromderivat 5b

Da Austauschreaktionen zwischen verschiedenen Dialkyltrithiadiborolanen ¹¹B-NMR-spektroskopisch schlecht zu verfolgen sind (siehe 2.2.1.2), die ¹H-chemische Verschiebung des Derivats 5ab jedoch gut von reinem 5a zu unterscheiden ist, wurde ein äquimolares Gemisch von 5a und 5b im Kernresonanzspektrometer langsam bis auf

120°C erhitzt (Versuch 8). Die Umverteilungsreaktion beginnt bei RT, genügend schnell stellt sich das Gleichgewicht aber erst bei Temperaturen um 90°C ein. Nach 10 min. Erhitzen auf 110°C verändern sich die Intensitäten der ^1H -Resonanzen von $\underline{\underline{5ab}}$ und $\underline{\underline{5a}}$ nicht mehr. Das Spektrum zeigt nach dem Abkühlen gleiche Signalintensitäten, d.h. das Gleichgewicht ist eingestellt. Aus den Signalintensitäten läßt sich die Gleichgewichtskonstante zu $K = 7,38$ abschätzen. Dies zeigt, daß die Bildung des gemischten Trithiadiborolans energetisch begünstigt ist.

Allerdings kommt dem Wert von K keine zu große Aussagekraft zu, da die Messung von Gleichgewichtskonstanten nur in verdünnter Lösung verlässliche Werte liefert.

Aus demselben Grund muß die Berechnung thermodynamischer Größen unterbleiben.

Die angegebenen Werte beziehen sich auf die Gleichgewichtslage bei 110°C.

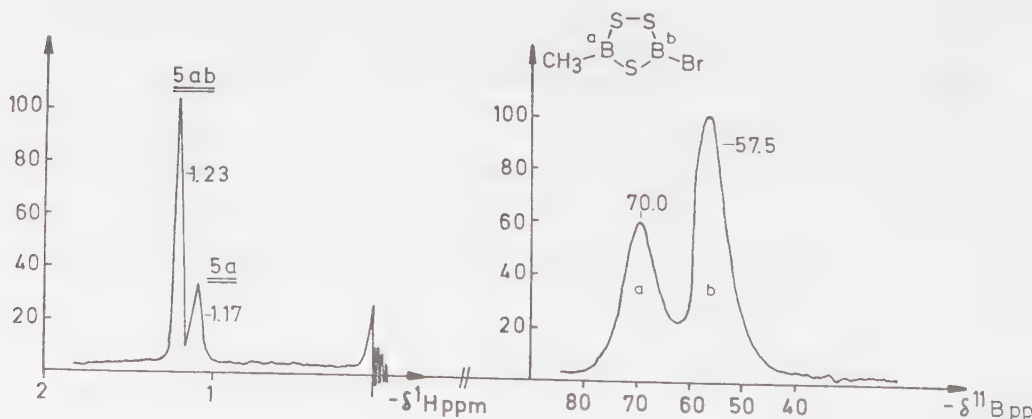


Abb. 2 Spektren eines äquilibrierten 1:1-Gemisches von $\underline{\underline{5a}}$ mit $\underline{\underline{5b}}$

Da $\underline{\underline{5a}}$ und $\underline{\underline{5b}}$ in äquimolarer Menge vorliegen müssen, ergibt sich das Verhältnis $\underline{\underline{5a}} : \underline{\underline{5ab}} : \underline{\underline{5b}}$ zu 21,2 : 57,6 : 21,2.

Aus dem ^{11}B -NMR-Spektrum kann keine zusätzliche Information gewonnen werden, da die Resonanzen von $\underline{\underline{5a}}$ und $\underline{\underline{5b}}$ bei Anwesenheit von $\underline{\underline{5ab}}$ nicht mehr aufgelöst werden.

Ungünstiger liegen die Verhältnisse bei der Dissymmetrisierung von $\underline{\underline{5c}}$ mit $\underline{\underline{5b}}$ zu $\underline{\underline{5cb}}$ (Versuch 9), da hier auch in der Protonenresonanz die Signale für eine quantitative Auswertung nicht mehr genügend aufgelöst werden. Jedoch zeigt die asymmetrische Bandenform des ^{11}B -NMR-Signals der BBr-Gruppen an, daß eine Reaktion zum unsymmetrischen Ring $\underline{\underline{5cb}}$ stattgefunden hat.

Ob eine Umverteilung der Substituenten beim Erhitzen von $\underline{\underline{5a}}$ mit $\underline{\underline{5c}}$ stattfindet, könnte massenspektroskopisch nachgewiesen werden. Die Kernresonanzspektren lieferten hierzu keinen Hinweis (Versuch 10).

2.2.3 Nukleophile Substitution an Trithiadiborolanen

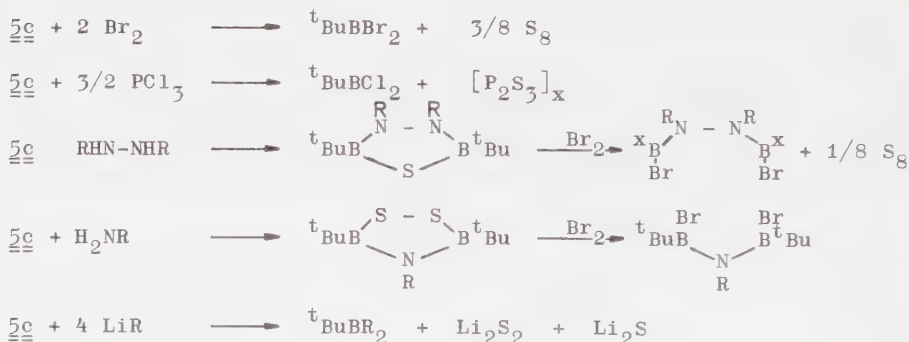
Dialkylaminobordihalogenide lassen sich mit Lithiumalkylen und Grignardverbindungen⁵²⁾, B-Halogenborazine auch partiell zu asymmetrisch-substituierten Borazinen alkylieren⁴⁴⁾. Die Übertragung dieser Reaktionen auf Bor-Schwefel-Heterocyclen schien problematisch, da beide Alkylierungsreagenzien auch mit BS-Bindungen reagieren⁵³⁾ (siehe auch Kap.5). Auf Grund konkurrierender Ringspaltung waren somit bei der Umsetzung von $\underline{\underline{5b}}$ mit Lithiumalkylen, trotz des reaktiven Borsubstituenten (Br), schlechte Ausbeuten zu erwarten.

Die Umsetzung von $\underline{\underline{5b}}$ mit tert.-Butyllithium in Hexan liefert in gut 60-proz. Ausbeute 3,5-Di(tert.-butyl)-1,2,4,3,5-trithiadiborolan $\underline{\underline{5c}}$ (Versuch 11). Dies verdeutlicht die erhöhte Reaktivität

der exocyclischen BBr-Bindung im Vergleich zur endocyclischen BS-Bindung.

Bei veränderter Stöchiometrie, $\underline{5b} : \text{LiR} = 1 : 1$, wurde kein gemischt-substituiertes Trithiadiborolan $\underline{5cb}$ isoliert, statt dessen stieg die Ausbeute an $\underline{5c}$ auf $\sim 80\%$ (bezogen auf eingesetztes Lithiumalkyl) an. Dies legt die Vermutung nahe, daß die Darstellung von $\underline{5c}$ durch mildere Reaktionsbedingungen (LM-Menge, Reaktionsdauer und Temperatur) noch beträchtlich verbessert werden kann.

Da $\underline{5c}$ eine sehr interessante Ausgangsverbindung für die Heterocyclensynthese und für nichtcyclische Borane darstellt, seien hier einige, z.T. analog an $\underline{5a}$ verifizierte Reaktionen^{12,25,39)} als Anregung kurz angeführt, die einen Eingang in die Chemie der tert.-Butylborane geben können.



Versetzt man eine, durch 2 std. Erhitzen auf 100°C äquilibrierte Mischung von $\underline{5a}$ und $\underline{5b}$ mit tert.-Butyllithiumlösung im Molverhältnis 1:1, so ist ein gemischt-substituiertes Trithiadiborolan $\underline{5ac}$ zu erwarten. Die destillative Aufarbeitung führte jedoch zu keinem reinen Produkt. Massenspektroskopisch zeigte eine Mittelfraktion die Zusammensetzung*

* siehe Fußnote **, Seite 12

$$\underline{\underline{5c}}, \quad 5\% \quad \frac{m}{e} = 232$$

$$\underline{\underline{5ac}}, \quad 47\% \quad \frac{m}{e} = 190$$

$$\underline{\underline{5a}}, \quad 47\% \quad \frac{m}{e} = 148,$$

d.h. das Methyl-tert.-butyl-trithiadiborolan $\underline{\underline{5ac}}$ war zwar entstanden, stellte aber nur $\sim 50\%$ des Produkts.

2.2.4 Spektroskopische Untersuchungen

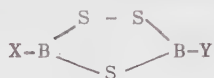
2.2.4.1 Protonenspektren

In Tabelle 1 sind die NMR-spektroskopischen Daten der untersuchten Trithiadiborolane zusammengefaßt und Vergleichsverbindungen mit aufgeführt. Die Zuordnung der ^1H -NMR-Spektren bereitet keine Schwierigkeiten, da die zu erwartenden Signalintensitäten im ^1H -NMR-Spektrum vorausszusagen sind. Lediglich im Fall der Et-B-Verbindungen $\underline{\underline{5ad}}$, $\underline{\underline{5d}}$ wurde die Zuordnung durch Signalüberlagerung und Komplexität der Spektren erschwert, so daß hier der ^{11}B -Kernresonanz der Vorzug gegeben wurde.

Die $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppen in den (Dimethylamino)alkyltrithiadiborolanen geben im ^1H -NMR-Spektrum zwei gleichstarke Signale. Der Grund hierfür ist die gehinderte Rotation um die B-N-Bindung im Strukturelement $\text{S}-\text{S}-\text{B}=\text{N}-\text{Me}$, d.h. die magnetische Äquivalenz der N-Me-Protonen ist aufgehoben¹²⁾. Allerdings gelingt die Abgrenzung von den ebenfalls aufgespaltenen Signalen des symmetrischen Trithiadiborolans $\underline{\underline{5e}}$ nicht ganz zweifelsfrei, da die Lage der ^1H -Resonanzen der $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppen offensichtlich stark lösungsmittelabhängig ist (Versuche 6,7).

In den asymmetrischen Trithiadiborolanen ist die relative Änderung der chemischen Verschiebung $\Delta^1\text{H}$, verglichen mit den jeweiligen sym-

Tab. 1 Kernresonanzdaten einiger Trithiadiborolane



Verbindung		Nr.	$\delta^1\text{H}$ (ppm)		$\delta^{11}\text{B}$ (ppm)		LM
X	Y		X	Y	X	Y	
CH_3	CH_3	<u>5a</u>	1.20	1.20	70.5	70.5	A
CH_3	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	<u>5ac</u>	1.22	1.22	70.5	74.8	-
CH_3	C_2H_5	<u>5ad</u>	-	- *	71. br	71 br	A
CH_3	Br	<u>5ab</u>	1.25	-	71.4	58.0	-
CH_3	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	<u>5ae</u>	1.06	2.89d	68.9	46.3	A
C_2H_5	C_2H_5	<u>5d</u>	-	- *	72	72	-
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	<u>5c</u>	1.23	1.23	75.5	75.5	-
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	Br	<u>5cb</u>	1.22	-	75.5	57.3	-
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	<u>5ce</u>	1.14	2.89d	-	-	A
Br	Br	<u>5b</u>	-	-	58.2	58.2	-

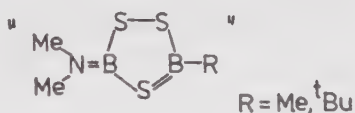
Zum

Vergleich: CH_3BBr_2	1.42	63.4	-
$(\text{CH}_3)_3\text{CBBr}_2$	1.14	67.2	A

A: CH_2Cl_2

* Vergl. Seite 19

metrischen Derivaten, gering. Nur durch π -rückbindende Substituenten (NMe_2) wird die Signallage des Borsubstituenten an der entfernten Ringposition charakteristisch verändert. Die erhöhte Abschirmung zeigt einen nicht zu vernachlässigenden BS- π -Bindungsanteil im Trithiadiborolangerüst an.



Einen dazu parallelen Gang in den chemischen Verschiebungen weisen die ^{11}B -NMR-Spektren auf. Da auch hier die relativen Änderungen in der chemischen Verschiebung klein sind, scheint eine weitergehende Diskussion der Signallagen nicht angebracht. Die auffallende Tief-feldverschiebung der $\delta^{11}\text{B}$ -Werte bei tert.-Butyl-Substitution am Bor-atom wird in anderem Zusammenhang (Kap.3 und 5) diskutiert.

2.2.4.2 Massenspektren

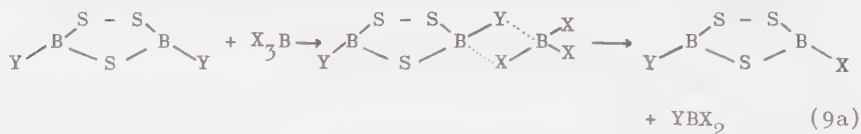
Da keine reinen asymmetrisch-substituierten Trithiadiborolane isoliert werden konnten, wurden in den Gemischen jeweils nur die Molekülonen untersucht. Die Bestimmung der proz. Zusammensetzung erfolgte über die summierten Peakhöhen der Molekülonen unter Verwendung aller Isotopenpeaks $>1\%$. Dabei wurden jeweils nur die Spektren, die bei niedriger Anregungsenergie (20 od. 15eV) registriert worden waren, ausgewertet, um Fehler, die durch Zerstörung der Moleküle auftreten können, weitgehend zu vermeiden. Wie bereits angemerkt (Fußnote Seite 12), geben die erhaltenen Werte nur in erster Näherung die Zusammensetzung wieder. Um den Einfluß unter-

schiedlicher Flüchtigkeit der Komponenten zu eliminieren, wurden die Substanzgemische direkt in einen vorgeheizten Vorratsbehälter des Meßgeräts eingespritzt. Der Dampfdruck in diesem Behälter betrug jeweils ca. 10^{-5} Torr. Unter diesen Bedingungen wurden reproduzierbare Ergebnisse erzielt.

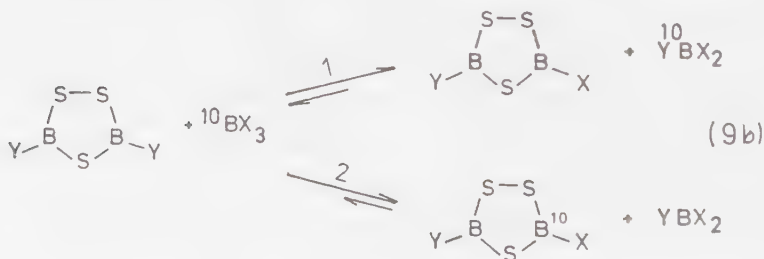
Der Abbau der Trithiadiborolane erfolgt, unabhängig von der Substitution, jeweils über dieselben Schlüsselbruchstücke. Da der Abbau des Methylderivats 5a bereits an anderer Stelle veröffentlicht ist¹²⁾, sei auf die Besprechung der Spektren hier verzichtet.

2.3 Mechanistische Aspekte der Ligandenneuverteilung zwischen Trithiadiborolan und Boranen

Der Substituentenaustausch zwischen Trithiadiborolanen einerseits und zwischen einem Boran und einem Trithiadiborolan andererseits kann nach (9a)



erfolgen. Dieser Substitutionsweg ist dann eindeutig erwiesen, wenn das Bor-Atom von BX_3 bzw. jenes des Rings ihren Platz nicht tauschen. Nachweisbar ist dies mit Hilfe der Isotopenmarkierung.



Untersuchungen dieser Art sind umso wichtiger, als auch andere Mechanismen diskutiert werden können und auch aufgefunden wurden. (9a,9b1) veranschaulicht die für Borazine früher postulierte⁴⁴⁾ exocyclische Substitution, während (9b2) durch einen Ringöffnungs-Ringschluß-Mechanismus beschrieben werden muß. Beide Wege sollten, abhängig von der Art der Substituenten X und Y sowie des dadurch festgelegten Säure-Base-Verhaltens der Reaktanden, eingeschlagen werden können²⁴⁾. Dabei ist es unwesentlich, ob ein Boran oder ein weiteres Derivat von 5 der X-substituierte Reaktionspartner in (9) ist. Die Aufklärung und quantitative Bestimmung der Isotopenverteilung ist durch vergleichende ^{10}B - ^{11}B -Kernresonanzmessungen, insbesondere aber durch die Massenspektroskopie möglich. Möglich, jedoch weit weniger aussagekräftig, ist auch die vergleichende IR-Spektroskopie. Es galt daher, auf möglichst einfachem Weg ^{10}B -isotopenangereicherte Bor-Verbindungen darzustellen und an einigen repräsentativen Systemen den Reaktionsverlauf der Substitution von Trithiadiborolanen zu untersuchen.

2.3.1 Darstellung ^{10}B -isotopenmarkierter Verbindungen*

Handelsübliche isotopenangereicherte Verbindungen sind häufig chemisch besonders stabil; so ist das billigste ^{10}B -Präparat die isotopenangereicherte Borsäure. Darüber hinaus stand ^{10}B -angereichertes elementares Bor zur Verfügung.

Ausgehend von diesen Produkten sollten reaktive Bor-Verbindungen dargestellt werden. Sie sollten in guter Ausbeute zugänglich sein und sich ihrerseits leicht und in hoher Ausbeute in andere Verbindungen überführen lassen. Diese Kriterien erfüllt BBR_3 .

* ^{10}B - " steht für ca. 90proz. ^{10}B -Isotopenanreicherung

"n B-" steht für natürliche $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ -Isotopenverteilung.

2.3.1.1 Darstellung von $^{10}\text{BBr}_3$ aus $^{10}\text{B(OH)}_3$

Nach BECHER läßt sich $^{10}\text{B(OH)}_3$ über die Veresterung mit Phenol und Umsetzung mit PCl_5 in 25% Ausbeute in $^{10}\text{BCl}_3$ überführen⁶²⁾. Für $^{10}\text{BBr}_3$ eignet sich dieses Verfahren nicht. Da KBF_4 mit AlBr_3 umgesetzt werden kann, überführten wir B(OH)_3 mit HF in HBF_4 und fällten anschließend KBF_4 . Diese Umsetzung verläuft annähernd quantitativ³⁵⁾. Die weitere Reaktion des so erhaltenen K^{10}BF_4 mit AlBr_3 ergibt Ausbeuten von ca. 30% $^{10}\text{BBr}_3$ ³⁶⁾. Bei dieser heterogenen Reaktion kommt der Durchmischung der Komponenten eine wichtige Rolle zu. Zusammen mit leichten Änderungen der Reaktionsbedingungen konnte die Ausbeute auf über 40% gesteigert werden (Versuch 14). Eine Verbesserung des Verfahrens durch Anwendung von Lösungsmitteln, wie CBr_4 , gelang nicht * 63).

2.3.1.2 Darstellung von $^{10}\text{BBr}_3$ aus amorphem ^{10}B

Höhere Ausbeuten an BBr_3 liefert die Synthese aus den Elementen bei Temperaturen $> 750^\circ\text{C}$ ³⁷⁾. Üblicherweise wird dabei (im Falle nichtmarkierter Verbindungen) Bor im Überschuß eingesetzt, um ein möglichst bromfreies Produkt zu erhalten. Da sich dies hier verständlicherweise verbot, wurden die Reaktanden stöchiometrisch eingesetzt und das Brom mehrfach durch die Reaktionszone kondensiert. Die Ausbeuten lagen bei 70% (bezogen auf Br_2); eventuell überschüssiges Bor konnte leicht zurückgewonnen werden ** (Versuch 15). Das erhaltene $^{10}\text{BBr}_3$ wurde anschließend durch Schütteln mit Quecksilber von Br_2 -Spuren befreit und als wasser-

* Möglicherweise könnte eine Überführung des K^{10}BF_4 in $^{10}\text{B(Ph)}_3$ und anschließende B-C-Spaltung mit Brom im Bombenrohr das Ergebnis verbessern⁵⁴⁾.

** Ein Überschuß an ^{10}B wurde trotzdem vermieden, um das Ausgangsapparat nicht mit Hydrolyseprodukten zu verunreinigen.

klare Flüssigkeit in Vorratsbehälter abkondensiert.

Die Isotopenverteilung im Produkt wurde massenspektroskopisch exakt bestimmt. Seine genaue Kenntnis ist für die Analyse der Austauschreaktionen unabdingbar. Abbildung 3 vergleicht BBr_3 mit natürlicher Isotopenverteilung mit einem $^{10}\text{BBr}_3$

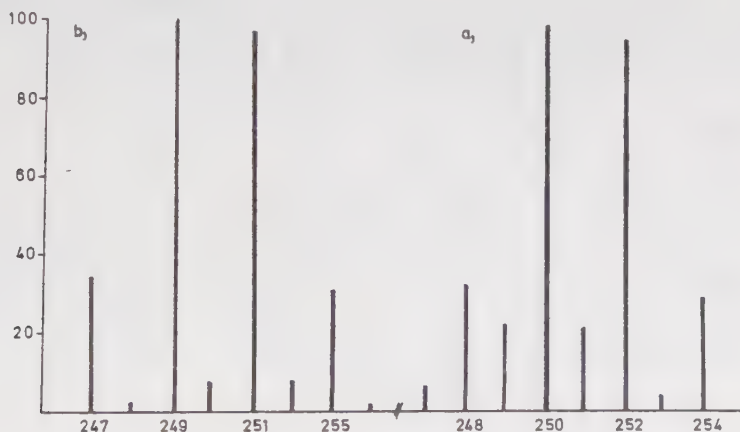


Abb. 3 20eV-Spektren von BBr_3 (M^+)

- a) BBr_3 mit natürlicher Isotopenverteilung
- b) $^{10}\text{BBr}_3$, durch Umsetzung von amorphem ^{10}B mit Br_2 dargestellt ($^{10}\text{B}:^{11}\text{B} = 92:8$)

2.3.1.3 Darstellung von $\text{Me}^{10}\text{BBr}_2$

Ein wichtiger Schritt zum Aufbau ^{10}B -substituierter Bor-Heterocyclen ist die Darstellung von $\text{Me}^{10}\text{BBr}_2$ aus isotopen-markiertem BBr_3 . Die Darstellung durch Methylieren mit SnMe_4 ^{38,38a)} liefert zwar gute Ausbeuten, die Aufarbeitung verlangt jedoch eine destillative Trennung von gleichzeitig anfallendem Dimethylbromboran. Dies führt insbesondere bei kleinen Ansätzen zu erheblichen Ausbeuteverlusten.

Hingegen führt die von K.BARLOS³⁹⁾ entwickelte Methylierung von Bortribromid mit Tris(trimethylsilyl)amin quantitativ zu Methyldibromboran. Als Nebenprodukt fällt in geringer Menge (<5%) Me_3SiBr an, das jedoch die Weiterverarbeitung nicht stört und auf Grund seiner hohen Flüchtigkeit von allen Bor-Heterocyclen leicht abtrennbar ist. Der Vorteil dieser Synthese liegt darin, daß eine einfache Kondensation zur Abtrennung des Produktes genügt*.

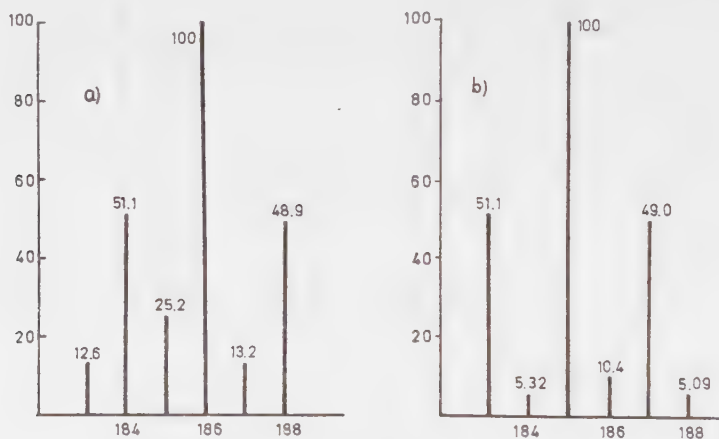


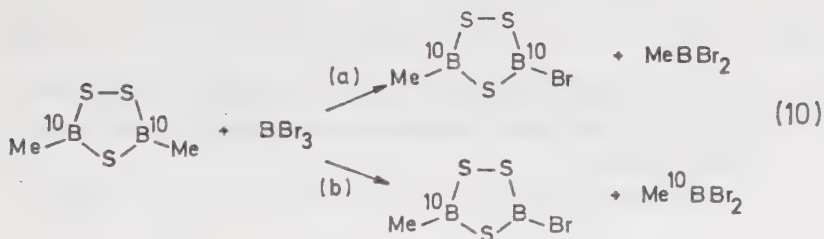
Abb. 4 Isotopenverteilung im Molekölion von MeBBr_2 (Anregungsenergie 20eV)
 a) natürliche Isotopenverteilung
 b) ^{10}B -angereicherte Probe

* Die Darstellung der Heterocyclen erfolgt nach den gleichen Methoden, wie sie für nicht-markierte beschrieben ist. Abweichende Synthesen werden bei den entsprechenden Reaktionen beschrieben.

2.3.2 Zum Mechanismus der Substituentenumverteilung im Tri-
thiadiborolan: Klärung durch ^{10}B -Isotopenmarkierung

2.3.2.1 Reaktion von ^{10}B -substituiertem Methyltrithiadiborolan
 $\underline{\underline{5a}}$ mit Tribromboran

Wie unter 2.2.1 gezeigt, entstehen bei der Umsetzung von Dimethyltrithiadiborolan $\underline{\underline{5a}}$ mit BBr_3 im Molverhältnis 1:1 bei Raumtemperatur Methylbordibromid und das gemischt-substituierte Trithiadiborolan $\underline{\underline{5ab}}$ (siehe auch (9)).



Zur Unterscheidung der Reaktionswege (10a) und (10b) genügt die massenspektroskopische Untersuchung des entstandenen Methylbromborans*. Nach (10a) muß das entstandene MeBBr_2 dieselbe Isotopenverteilung wie das eingesetzte BBr_3 zeigen, während bei dem Weg (10b) eine geänderte Isotopenzusammensetzung resultiert. Geht man von $^{10}\text{BBr}_3$ aus, so muß im Falle von (10b) das entstehende MeBBr_2 ^{10}B -Isotopenanreicherung zeigen, da mit dem Brom gleichzeitig das Bor ausgetauscht wird. Wie Abb.5 zeigt, belegt der massenspektroskopische Befund eindeutig den Reaktionsweg (10b).

*Um nachgelagerte Gleichgewichte gemäß (6b), Seite 10 zu erkennen, sind zusätzliche Versuche notwendig, um zu klären, ob Ligandenaustauschreaktionen zwischen Trithiadiborolanen zu einer Änderung der Isotopenzusammensetzung der Ringe führen (siehe 2.3.3, Seite 37).

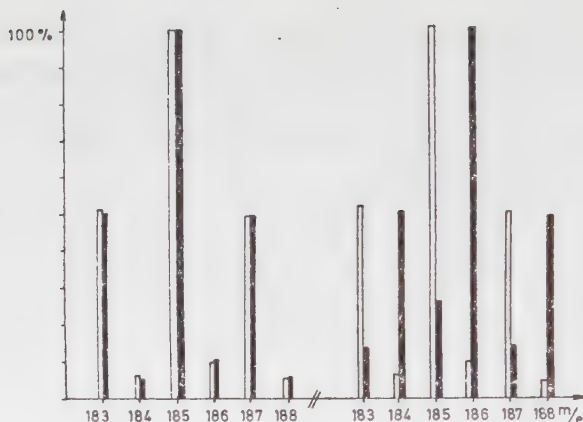
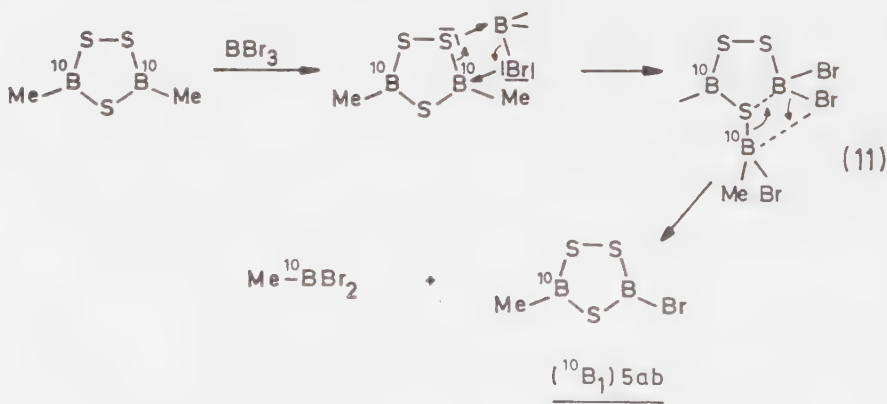
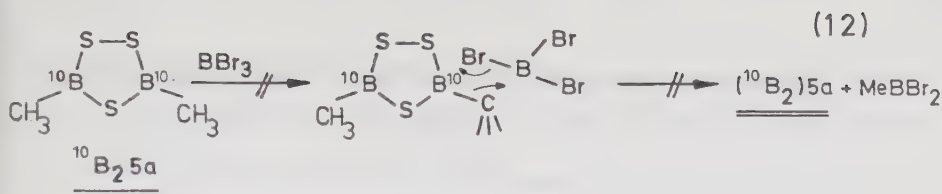


Abb.5 Vergleich des Molekülionenmusters von MeBBr_2 aus Versuch 18 mit den berechneten Mustern für Me^nBBr_2 und $\text{Me}^{10}\text{BBr}_2$ (20eV-Spektren)
a) Vergleich mit $\text{Me}^{10}\text{BBr}_2$; b) Vergleich mit Me^nBBr_2

Dies legt folgenden Mechanismus nahe (11):



Dabei ist natürlich die Bildung eines bestimmten Primäraddukts (an S^1 oder S^4) spekulativ; das wesentliche Ergebnis, daß kein exocyclischer Ligandenaustausch gemäß (12) stattfindet, bleibt davon unberührt.



Die Untersuchung des Reaktionsrückstandes gibt keinen Hinweis auf nachgelagerte Gleichgewichtsverschiebungen bezüglich



d.h. es wird kein $\underline{\underline{5b}}$ gefunden*.

Eine mögliche Reaktion zwischen überschüssigem $\underline{\underline{5a}}$ mit dem Reaktionsprodukt $\underline{\underline{5ab}}$ kann ebenfalls nicht festgestellt werden.

Folgende Isotopenverteilung wurde in den Spektren gefunden:

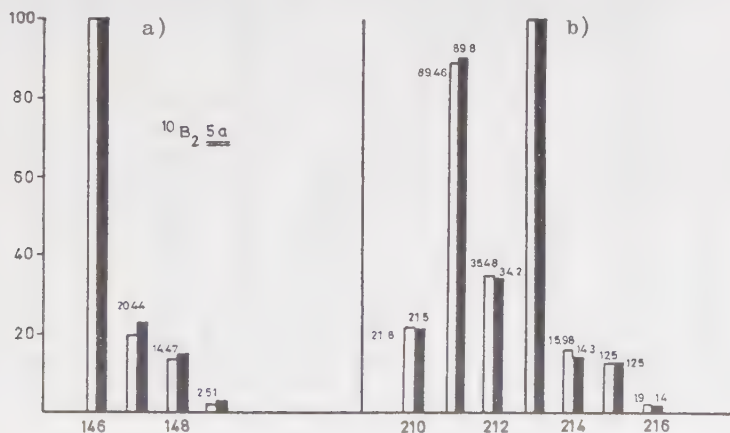


Abb. 6 zeigt die Moleküllionenmuster von 6a): $\underline{\underline{(^{10}\text{B}_2)_5\text{a}}}$ nach der Reaktion mit BBr_3 verglichen mit seinem Muster vor der Reaktion (Überschuß); 6b) vergleicht das experimentell gefundene Muster von $\underline{\underline{(^{10}\text{B})_5\text{ab}}}$ mit dem berechneten Muster für ein einfach ^{10}B -markiertes $\underline{\underline{5ab}}$.

* Diese Abweichung von den unter 2.2 beschriebenen Versuchen ist wahrscheinlich auf die veränderten Reaktionsbedingungen (hier bei RT ohne Destillation) zurückzuführen.

2.3.2.2 Reaktion von Dimethyltrithiadiborolan 5a mit ^{10}B -markiertem Bortribromid (1:2) (Darstellung von $(^{10}\text{B}_2)_5\text{b}$)

In Umkehrung des vorstehenden Versuchs sollte nun das entwickelte MeBBr_2 das natürliche Isotopenverhältnis zeigen (13).



Dies wird vom Experiment bestätigt:

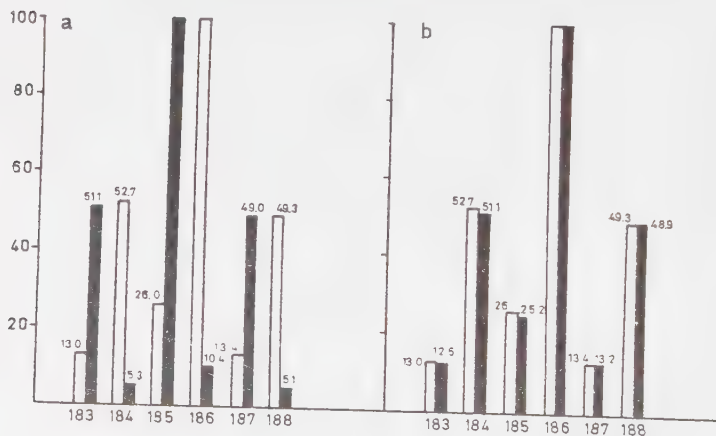


Abb. 7 Vergleich des Molekülions von Methylbordibromid aus Versuch 19 mit

a) dem berechneten Muster von $\text{Me-}^{10}\text{BBr}_2$

b) dem berechneten Muster von $\text{Me-}^n\text{BBr}_2$

Es sollten hier jedoch beide Methylboryl-Gruppen ausgetauscht werden. Aufgrund ungenauer Stöchiometrie entstand jedoch auch einseitig-substituiertes Produkt $\underline{\underline{5ab}}$ (Abb.8). Dies zeigt erwartungsgemäß den einseitigen Einbau von ^{10}B .

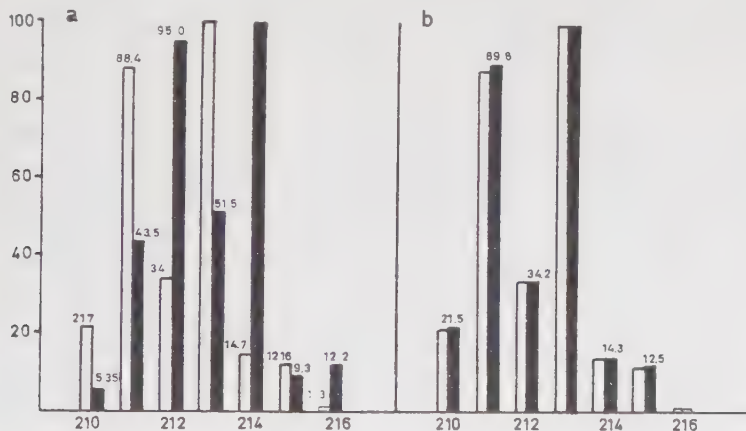
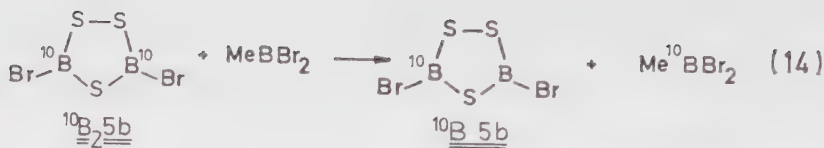


Abb. 8 vergleicht die Molekülionenmuster des asymmetrischen Trithia-diborolans $\underline{\underline{5ab}}$ mit dem des aus Versuch 19 erhaltenen $\underline{\underline{5ab}}$:
a) Natürliche Isotopenverteilung in $\underline{\underline{5ab}}$,
b) Einseitig ^{10}B -substituiertes $\underline{\underline{5ab}}$

Dieses Ergebnis ist nicht trivial, da zu erwarten war, daß Methyl-dibromboran mit dem stark Lewis-aciden Reaktionsprodukt $\underline{\underline{5b}}$ zu weiterer Reaktion befähigt ist, z.B. (14)*.

* Die Reaktion findet bei erhöhter Temperatur statt⁵⁵⁾, hier wurde dafür jedoch kein Hinweis gefunden.

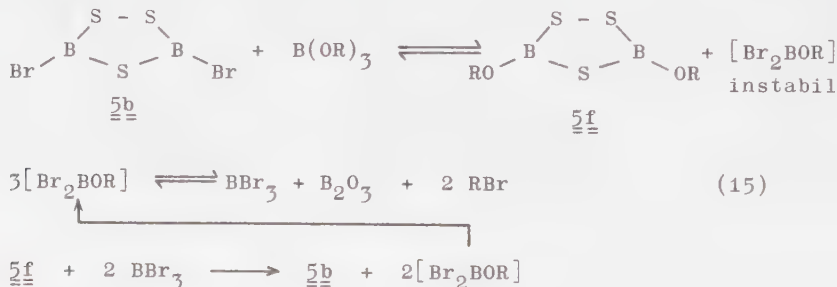


Die Eindeutigkeit des aufgefundenen Reaktionsverlaufs bei milden Bedingungen und die leichte Abtrennbarkeit des entstehenden Methylbordibromids wurde im weiteren zur Darstellung von ($\text{10B}_2\text{5b}$) genutzt.

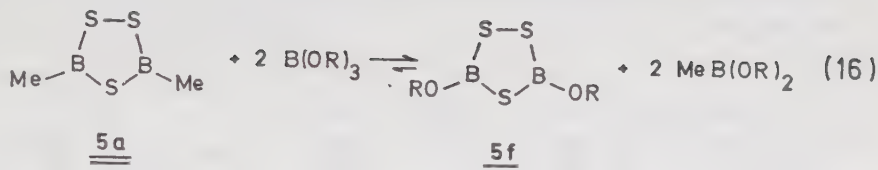
2.3.2.3 Umsetzung von Dimethyltrithiadiborolan ($\text{10B}_2\text{5a}$) mit Borsäureestern

Die Darstellung von 3,5-Bis(methoxy)-1,2,4,3,5-trithiadiborolan aus 5b und B(OMe)_3 gelingt nicht²⁷⁾.

Dies könnte auf Nebenreaktionen, wie in (15) dargestellt, zurückgeführt werden.

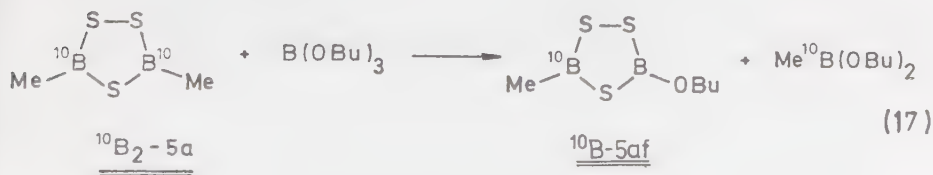


Im Gegensatz dazu zeigt die Umsetzung gemäß (16) eine verbesserte Chance zur Darstellung von Alkoxytrithiadiborolanen, da hierbei stabile Nebenprodukte entstehen.



Neben den rein präparativen Aspekten dieser Reaktion (Derivate von 5f sind bisher unbekannt), ist der Ablauf von Interesse, da hier die Reaktionspolarität zu den oben beschriebenen Reaktionen entgegengesetzt ist, d.h. die Lewis-Acidität der S₂BC-Gruppierung ist größer als die der BO₃-Gruppierung (2.3.2.1). Daher lag eine Änderung des Reaktionsmechanismus durchaus nahe. 5a reagiert mit Trimethylborat nicht. Die gegenseitige Mischbarkeit ist offenbar zu gering (Schlierenbildung), und auch nach achtestündigem Erhitzen unter Rückflußbedingungen war keine Reaktion feststellbar.

Verwendet man hingegen Tri(ⁿbutyl)borat, so verläuft Reaktion (16) bei 100°C innerhalb von zwei Stunden vollständig ab. Die Produktanalyse unter Verwendung ¹⁰B-markierten Dimethyltrithiadiborolans liefert bei der 1:1-Umsetzung ¹⁰B-markiertes MeB(OBu)₂. Hieraus folgt eindeutig, daß die CH₃¹⁰B-Gruppe als Ganzes austauscht. Dies ist nur über eine Ringöffnung möglich, d.h. der Reaktionsmechanismus bleibt trotz geänderter Aciditätsverhältnisse gleich.



Als Beleg zeigt Abb. 9 die entsprechenden Isotopenverteilungen in den Produkten. Zugleich ist damit die Existenz von Derivaten 5f aufgezeigt.

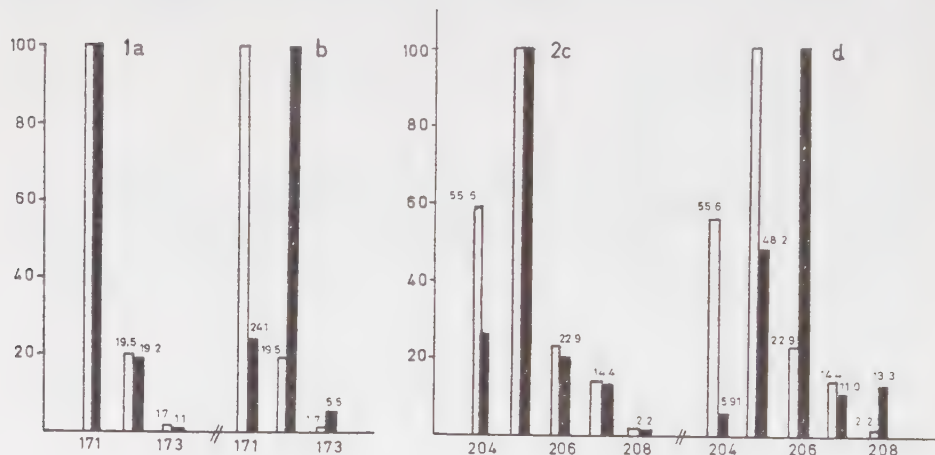


Abb. 9

Die Abbildung vergleicht die Molekülionenmuster der gefundenen Produkte.

- 1) MeB(OBu)_2 mit
 - a) $\text{Me}^{10}\text{B(OBu)}_2$
 - b) $\text{Me}^n\text{Bu(OBu)}_2$, sowie
- 2) MeBS_3BOBu (5af) mit
 - c) $\text{Me}^{10}\text{BS}_3^n\text{BOBu}$
 - d) $\text{Me}^n\text{BS}_3^n\text{BOBu}$

Eine präparative Untersuchung dieser Reaktion steht bisher aus.

2.3.2.4 Umsetzung von Dibromtrithiadiborolan ($^{10}\text{B}_2$) $\underline{\underline{5b}}$ mit Tris-(dimethylamino)boran

Wie in 2.2.1.3 gezeigt, überträgt Tris(dimethylamino)-boran auf $\underline{\underline{5b}}$ zwei Aminoreste. Die Umsetzung erfolgt daher im Mol-verhältnis $\underline{\underline{5b}} : \text{B}(\text{NMe}_2)_3 = 1 : 1$. Im Gegensatz zu der vorher be-sprochenen Reaktion zeigten alle vermessenen Produkte eine ange-nähert statistische Verteilung im Molekülion auf. Hieraus folgt, daß die Produkte untereinander rasch reagieren, unter Einschluß der Ringverbindungen. Die massenspektroskopische Analyse der bei Raumtemperatur entstandenen Produkte ergab neben $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$, $\text{BrB}(\text{NMe}_2)_2$ und $\text{Br}_2\text{B}(\text{NMe}_2)$ sowie $\underline{\underline{5be}}$ neben $\underline{\underline{5b}}$ und $\underline{\underline{5e}}$. Reaktionsschema (18) zeigt die gefundenen Produkte und die Abbil-dung deren Isotopenverteilung.

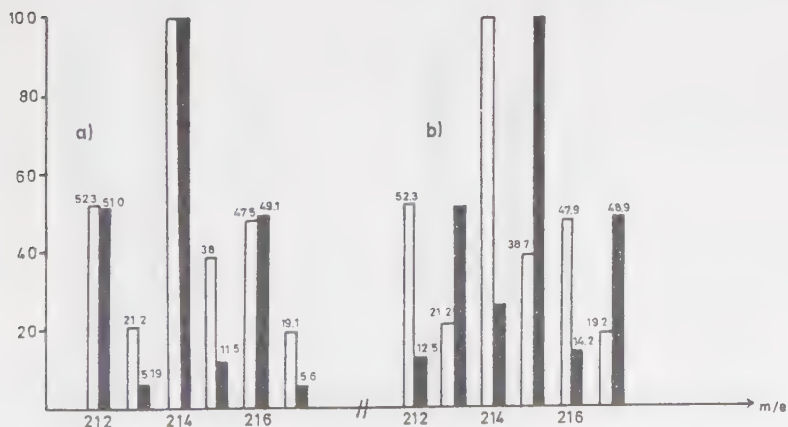


Abb. 10 Die Abbildung vergleicht die experimentell bestimmte Isotopenverteilung in $\underline{\underline{5e}}$ mit den berechneten Molekülionen für a) ^{10}B -markiertes $\underline{\underline{5e}}$ und b) $\underline{\underline{5e}}$ mit natürlicher Isotopenverteilung.

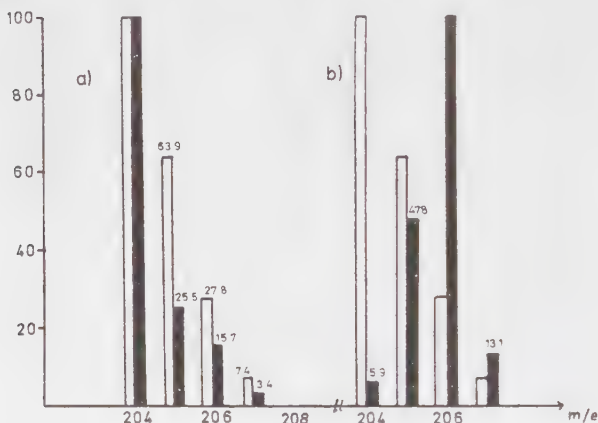
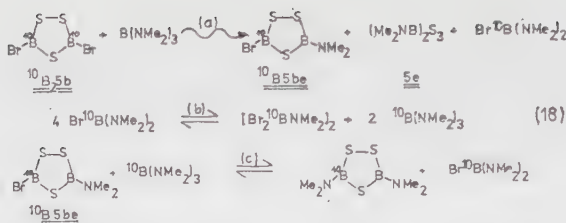


Abb. 11 Vergleich der experimentellen Isotopenverteilung im Molekölion von 5be mit
a) dem erwarteten Muster von ^{10}B 5be und
b) dem erwarteten Muster von 5be mit natürlicher Isotopenverteilung.

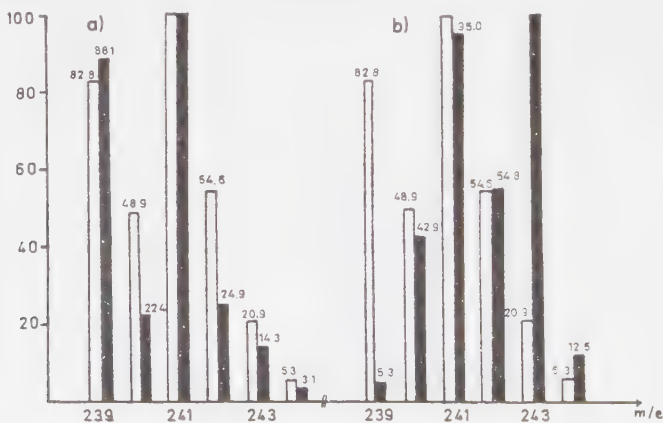
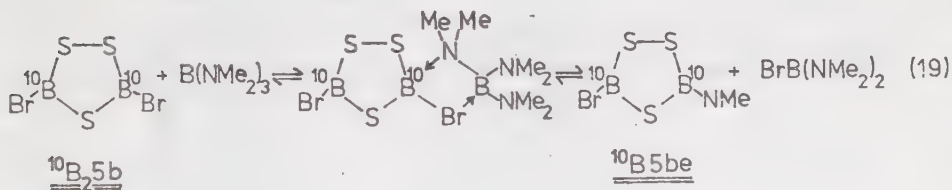


Abb. 12 Vergleich der experimentellen Isotopenverteilung im Molekölion von $\text{Br}_2\text{B}(\text{NMe}_2)$ mit a) ^{10}B -markiertem $\text{Br}_2\text{B}(\text{NMe}_2)$ b) ^nB -Isotopenverteilung im Molekölion von $\text{Br}_2\text{B}(\text{NMe}_2)$.

Ein weiterer Zusatz von Tris(dimethylamino)boran bis zum Molverhältnis 1:1 verändert die isotope Zusammensetzung aller untersuchten Molekülonen (Versuch 21). Ein Vergleich der gefundenen Muster mit den für den statistischen Austausch berechneten setzt die genaue Kenntnis der Ansatzgröße voraus. Eine nachträgliche experimentelle Bestimmung des $^{10}\text{B} : ^{11}\text{B}$ -Verhältnisses ergab wegen zu starker Flüchtigkeitsunterschiede hier keine reproduzierbaren Werte. Die vollständige Äquilibrierung in allen Produkten ließe sich durch nachgelagerte Gleichgewichte interpretieren (18). Zwanglos würde aber auch eine konkurrierende exocyclische Ligandenaustauschreaktion den Befund erklären (19).



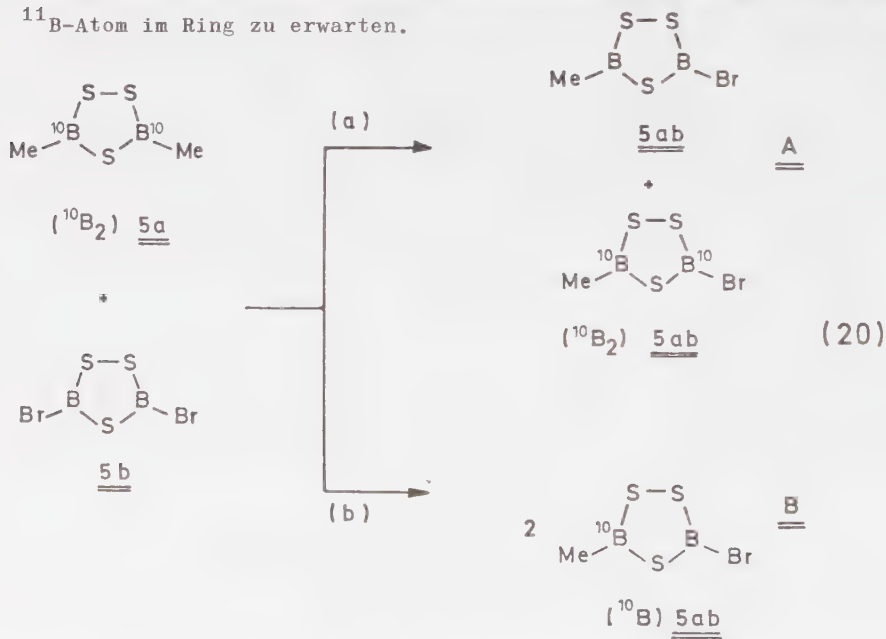
Mit Sicherheit läßt sich nur die alleinige exocyclische Substitution ausschließen, da dann alle cyclischen Reaktionsprodukte vollständig ^{10}B -substituiert vorliegen müßten.

2.3.3 Mechanismus der Ligandenneuverteilung zwischen verschiedenen Trithiadiborolanen

2.3.3.1 Reaktion von Dimethyltrithiadiborolan ($\underline{\underline{^{10}\text{B}_2\text{S}_5\text{a}}}$) mit dem Bromderivat $\underline{\underline{5b}}$

Unter 2.2.2 wurde bereits berichtet, daß es zwischen $\underline{\underline{5a}}$ und $\underline{\underline{5b}}$ zum Me/Br-Austausch kommt. Interessant ist die Frage, ob

mit der Substituentenumverteilung zwischen den Heterocyclen gleichzeitig auch die B-Atome ausgetauscht werden^{12,24)}. Für den Analogfall bei Borazinen wurde ein exocyclischer Austauschmechanismus postuliert⁴⁴⁾, während neuere Untersuchungen insbesondere von W.WIN-TERSTEIN²⁴⁾ die "Ringöffnung" begünstigen. Eine Entscheidung erlaubt der Einsatz von ($^{10}\text{B}_2$)5a. Ein exocyclischer Ligandenaustausch fordert für das Molekölion des Reaktionsproduktes eine Isotopenverteilung, die aus der additiven Überlagerung gleicher Mengen an 5ab mit ($^{10}\text{B}_2$)5ab in M^+ resultiert gemäß (20,A). Sollte jedoch der Reaktionsweg über "Ringöffnung - Ringschluß" führen, so wäre nach (20,B) eine Isotopenverteilung entsprechend je einem ^{10}B - und einem ^{11}B -Atom im Ring zu erwarten.



Bei gleichberechtigtem Ablauf dieser beiden Mechanismen sollte man eine Isotopenanreicherung etwa entsprechend der statistischen Vermischung aller markierten mit den nichtmarkierten Positionen er-

warten (20, C). Die Muster sind untereinander unverwechselbar (siehe Seite 152).

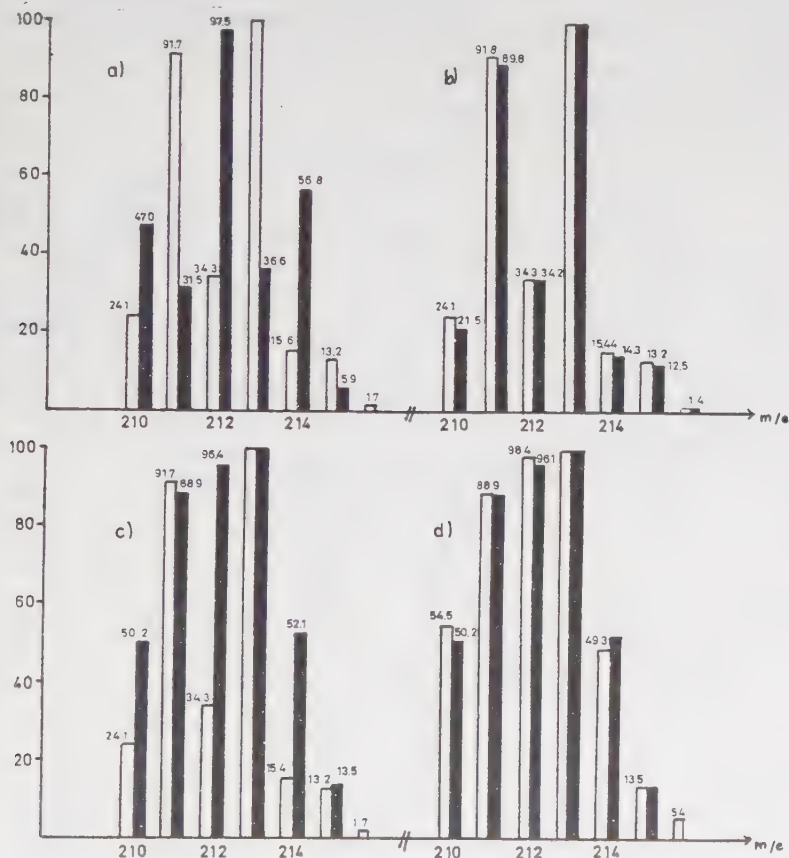


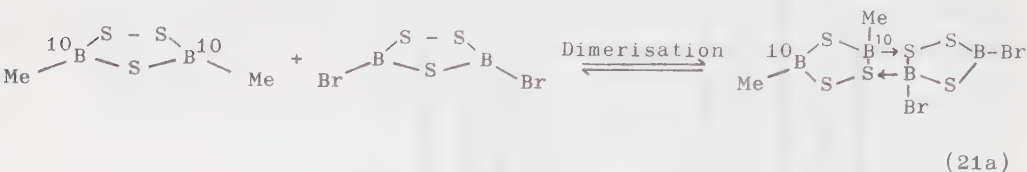
Abb.13 zeigt die erwarteten Molekülionen für
a) additive Überlagerungen gemäß (20a), A
b) einseitige ¹⁰B-Markierung in 5ab, B
c) gleichberechtigtem Reaktionsverlauf nach (20a) und (20b) C

im Vergleich mit der experimentell bestimmten Isotopenverteilung in 5ab

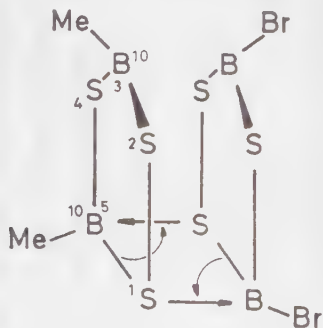
- d) Vergleicht den Fall c) mit einem - unter Annahme einer vollständig statistischen Isotopenverteilung - berechneten Molekülionenmuster.

Die massenspektroskopische Untersuchung zeigt eindeutig die beste Übereinstimmung der experimentellen Daten mit Reaktion (20b). Damit ist der "Ringöffnungs-Ringschluß" - Weg eindeutig belegt. Diesen Reaktionsablauf kann man sich detaillierter vorstellen.

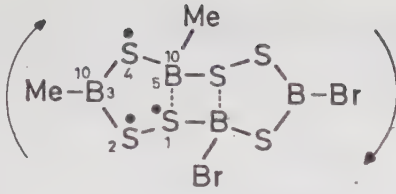
Gleichung (21) illustriert Einzelschritte.



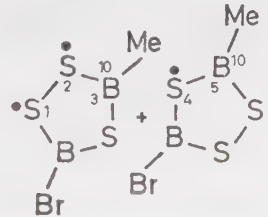
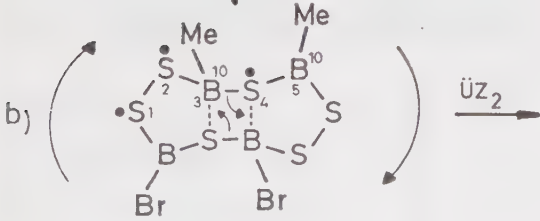
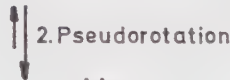
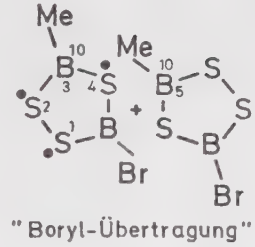
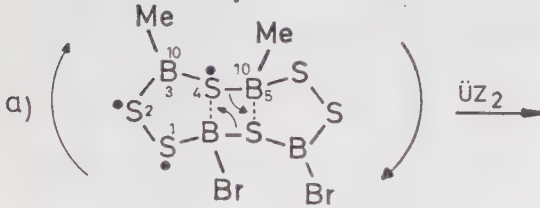
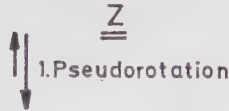
Ein Molekülmodell zeigt, daß das Dimere bevorzugt in einer cis-Konfiguration vorliegen sollte:



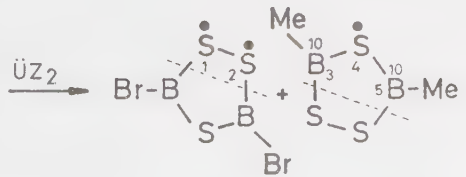
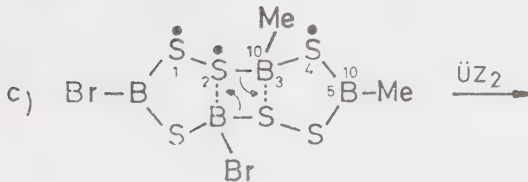
Bindungsverschiebung in der angedeuteten Weise führt zur Bildung eines cis-konfigurierten 10-Rings. Pseudorotatorische Verschiebung führt zur Neuformierung stabiler Konfigurationen, woraus nach Bindungstrennung unter anderem Borylgruppenübertragung resultiert. Dies ist anhand einfacher Projektionsformeln angedeutet:



(21)



"1,2 - Dipolaustausch"



"Disulfan-Austausch"
(nicht nachgewiesen)

2.3.3.2 Reaktion von Dimethyltrithiadiborolan ($^{10}\text{B}_2$)5a mit
nichtmarkiertem 5a

Spricht der Chemiker von einer chemischen "Verbindung", so setzt er voraus, daß die molekulare Zusammensetzung dieser Verbindung im Mittel konstant ist. Eine "chemische Nichtreaktion", d.h. eine Reaktion deren Edukte und Produkte identisch sind⁴⁰⁾, entzieht sich üblicherweise chemischer Nachweisbarkeit und somit häufig der allgemeinen Beachtung. Beispiele solcher Reaktionen findet man besonders bei Aluminium-, Quecksilber-, Cadmium- und Zinkorganyle⁴⁰⁾. Mit Sicherheit verändern solche Reaktionen auch die physikalischen Kenndaten dieser Verbindungen durch dynamische Prozesse im molekularen Bereich. Beispielsweise könnte dadurch die Kristallisation verhindert oder das Siedeverhalten beeinflußt werden.

Gerade für die Untersuchung von Reaktionsmechanismen über Isotopenmarkierung ist es von entscheidender Bedeutung, daß die Markierung nicht durch vorgelagerte Austauschprozesse "verwischt" wird und damit ihren Wert verliert.

Andererseits befreit der Nachweis einer Reaktion identischer Partner zu identischen Produkten die Untersuchung von vielen störenden Parametern, wie unterschiedlichem Säure-Base-Verhalten, sterischen oder elektronischen Wechselwirkungen, unterschiedlicher Molekülsymmetrie- und Polarität.

Das Ergebnis dieses Versuchs sei vorweggenommen: Mit einer grob ge-

geschätzten Halbwertszeit von 2 Tagen vertauschen die Reaktionspartner ($^{10}\text{B}_2$)5a und 5a bei RT ihre Boratome. Eine kurzfristige Temperaturerhöhung (100°C; 2h) erbringt keine nachweisbare Beschleunigung der Reaktion. Abbildung 14 veranschaulicht den Verlauf der Reaktion in der massenspektroskopischen Analyse:

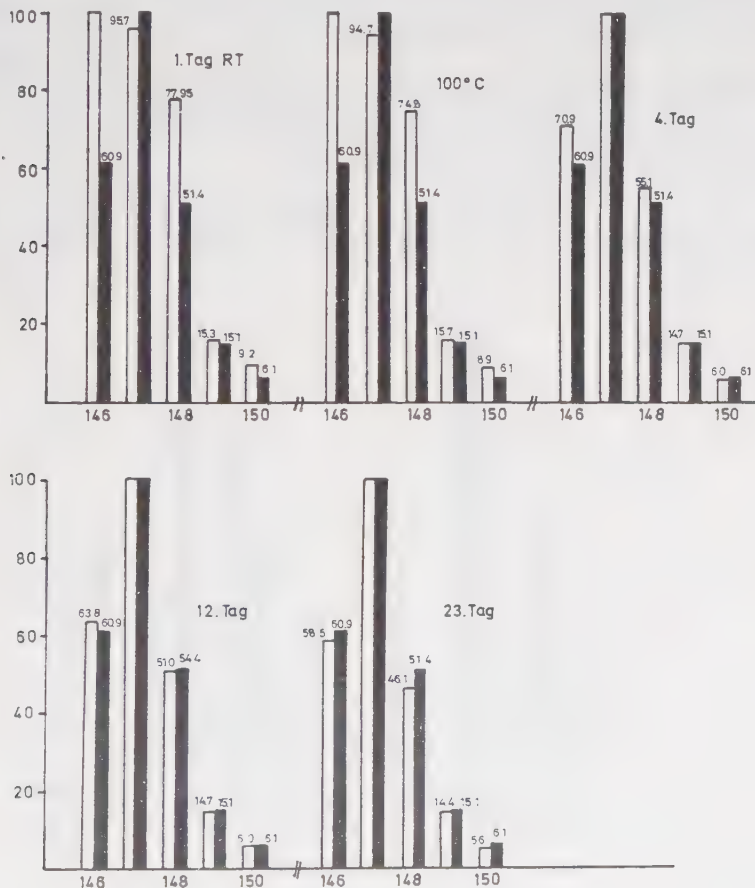


Abb. 14 illustriert den Reaktionsverlauf zwischen 5a und $^{10}\text{B}_2$ 5a. Als Vergleichs-Molekulationenmuster ist das, für statistische Verteilung der ^{10}B -Atome auf beide Ringe, berechnete, angegeben.

Vor einer Diskussion dieser Ergebnisse sei kurz auf die Frage, ob diese Reaktionsmechanismen auf B-S-Heterocyclen beschränkt sind, eingegangen.

2.3.4 Ligandenaustausch an anderen Borheterocyclen

Die Umsetzung von Hexamethylborazin mit markiertem Bortribromid beweist eindeutig einen analogen Ringöffnungs-Mechanismus, wie er auch für die Trithiadiborolane gefunden wurde.

Die Abbildung verdeutlicht diesen Befund:

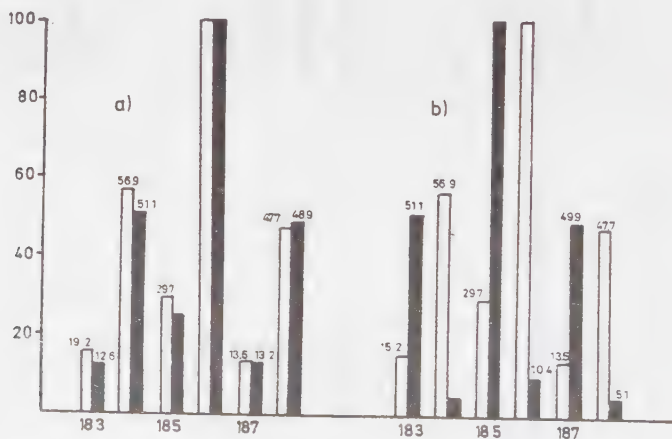
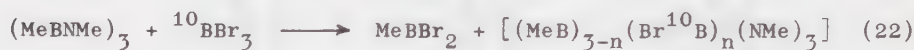


Abb. 15 vergleicht das Molekülionenmuster des experimentell gefundenen MeBBr_2 mit a) dem Muster von Me^nBBr_2 b) dem Muster von $\text{Me}^{10}\text{BBr}_2$

H.J.BECKER et al.⁶²⁾ haben unter Verwendung von ${}^{10}\text{BCl}_3$ gezeigt, daß die Reaktion von Hexamethylborazin mit Bortrichlorid unter Austausch der MeB- gegen die Cl^{10}B -Gruppe verläuft und somit auch beim Borazingerüst der "Ringöffnungs-Ringschluß"-Mechanismus das Substitu-

tionsgeschehen bestimmt. Dieses Ergebnis wurde erst nach Abschluß einer analogen Reaktion mit $^{10}\text{BBr}_3$ bekannt, das die Ergebnisse von H.J.BECKER et al. bestätigt.

Bei Raumtemperatur greift entstehendes MeBBr_2 das Borazin nicht mehr an, d.h. es entsteht kein Me_2BBr . Daraus wird ersichtlich, daß das Boran hinreichend acid sein muß, um die Reaktion einzuleiten.

Das gleiche Ergebnis liefert die Reaktion von 3,5-Dimethyl-1,2-dithia-4-aza-3,5-diborolidin mit BBr_3^*

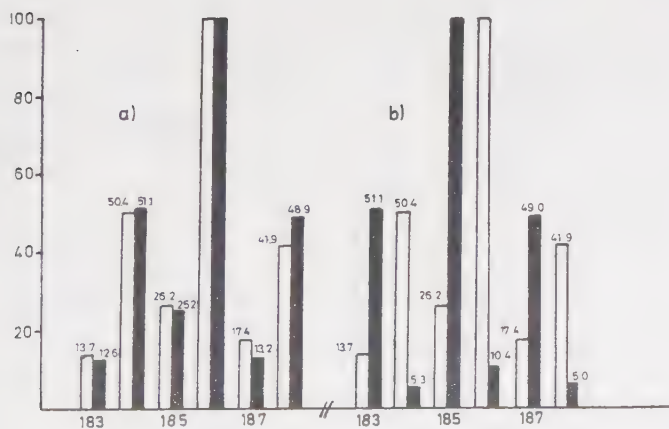
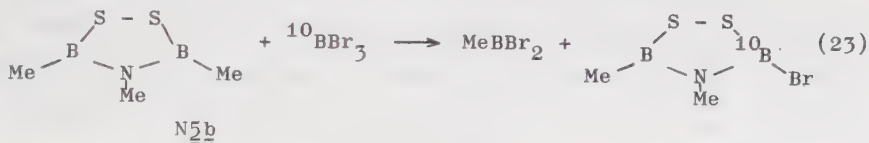


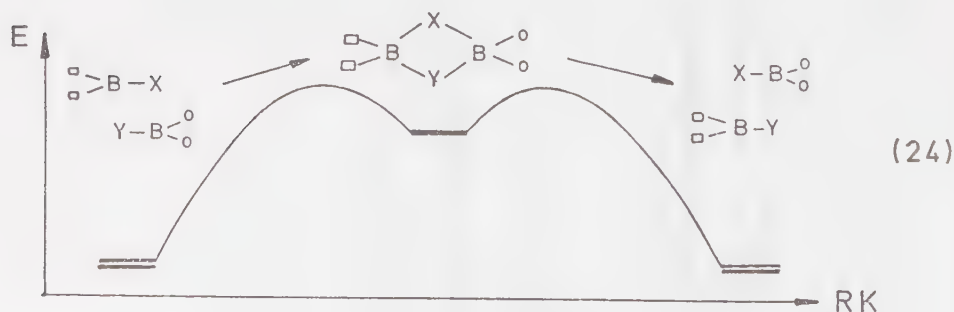
Abb. 16 vergleicht die berechneten Molekülionen von a) $\text{Me}^{11}\text{BBr}_2$ und b) $\text{Me}^{10}\text{BBr}_2$ mit dem experimentell bestimmten Molekülionenmuster des im Versuch 25 entstandenen MeBBr_2 .

* Die Reaktionsprodukte, B-halogenierte Derivate von $\text{N} \underline{\underline{5}}$ sind auf anderen Wegen bisher nicht zugänglich; dies zeigt eine präparativ interessante Synthesemöglichkeit auf (vergl. ³⁹).

Die Reaktion von Pentamethyltriazadiborolidin mit $^{10}\text{BBr}_3$ führte quantitativ zur Bildung nichtflüchtiger Polymere²⁴⁾ und die Dissymmetrisierung von $\text{N}\overline{\text{B}}\overline{\text{B}}$ mit $(^{10}\text{B}_2)\overline{\text{B}}\overline{\text{B}}$ ergab bei 80°C in 7 Tagen keinen meßbaren Austausch von Ringbausteinen. Daher muß man damit rechnen, daß B-alkylierte Bor-Heterocyclen mit starken Lewis-Säuren bevorzugt nach dem "Öffnungs-Schließungs"-Prinzip reagieren.

2.3.5 Diskussion des Ligandenaustauschs an B-S-Heterocyclen

Ligandenaustauschreaktionen an Boranen werden üblicherweise³¹⁾ über einen 4-Zentren-Übergangszustand formuliert. Dieser ist im Fall monomerer Borane, verglichen mit den Monomeren, energetisch destabilisiert. Grob vereinfacht kann dies wie folgt (24) dargestellt werden.



Vergleicht man dieses Bild mit der hier vorgestellten Substituentenverteilung zwischen Ring und Boran (bzw. zwischen Ringen untereinander), so fällt zunächst auf, daß bei Ringöffnung zwei dieser

tionsgeschehen bestimmt. Dieses Ergebnis wurde erst nach Abschluß einer analogen Reaktion mit $^{10}\text{BBr}_3$ bekannt, das die Ergebnisse von H.J.BECHER et al. bestätigt.

Bei Raumtemperatur greift entstehendes MeBBr_2 das Borazin nicht mehr an, d.h. es entsteht kein Me_2BBr . Daraus wird ersichtlich, daß das Boran hinreichend acid sein muß, um die Reaktion einzuleiten.

Das gleiche Ergebnis liefert die Reaktion von 3,5-Dimethyl-1,2-dithia-4-aza-3,5-diborolidin mit BBr_3^*

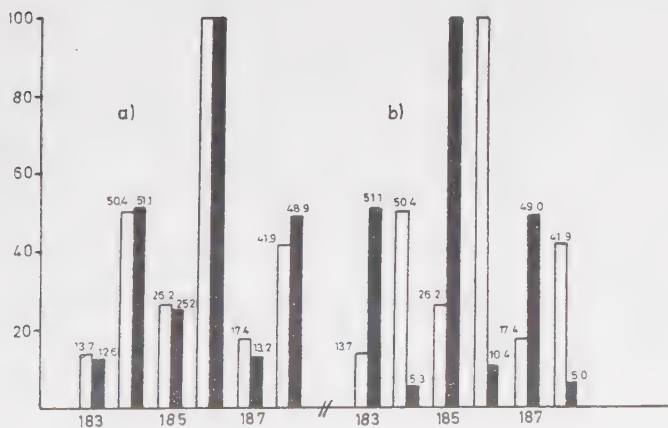
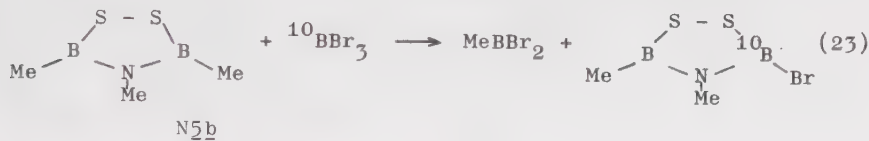


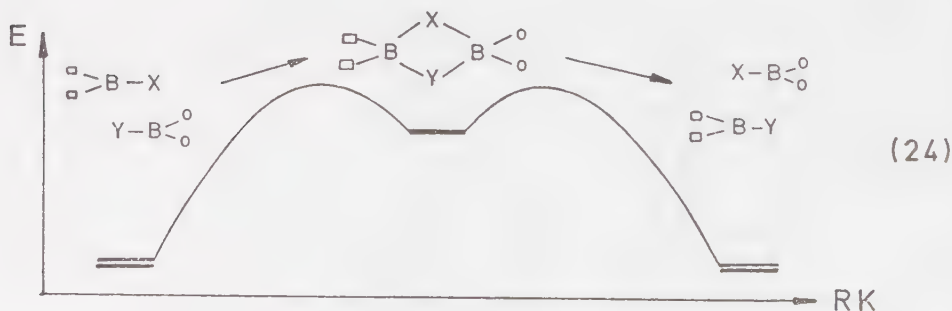
Abb. 16 vergleicht die berechneten Molekülionen von a) $\text{Me}^{11}\text{BBr}_2$ und b) $\text{Me}^{10}\text{BBr}_2$ mit dem experimentell bestimmten Molekülionenmuster des im Versuch 25 entstandenen MeBBr_2 .

* Die Reaktionsprodukte, B-halogenierte Derivate von $\text{N} \underline{\underline{5}} \text{b}$ sind auf anderen Wegen bisher nicht zugänglich; dies zeigt eine präparativ interessante Synthesemöglichkeit auf (vergl. ³⁹⁾).

Die Reaktion von Pentamethyltriazadiborolidin mit $^{10}\text{BBr}_3$ führte quantitativ zur Bildung nichtflüchtiger Polymere²⁴⁾ und die Dissymmetrisierung von $\text{N}\underline{\underline{\text{S}}}\text{b}$ mit $(\text{=}^{10}\text{B}_2)\underline{\underline{\text{S}}}\text{a}$ ergab bei 80°C in 7 Tagen keinen meßbaren Austausch von Ringbausteinen. Daher muß man damit rechnen, daß B-alkylierte Bor-Heterocyclen mit starken Lewis-Säuren bevorzugt nach dem "Öffnungs-Schließungs"-Prinzip reagieren.

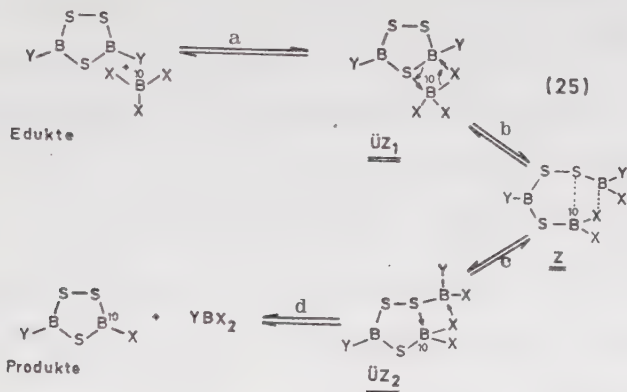
2.3.5 Diskussion des Ligandenaustauschs an B-S-Heterocyclen

Ligandenaustauschreaktionen an Boranen werden üblicherweise³¹⁾ über einen 4-Zentren-Übergangszustand formuliert. Dieser ist im Fall monomerer Borane, verglichen mit den Monomeren, energetisch destabilisiert. Grob vereinfacht kann dies wie folgt (24) dargestellt werden.

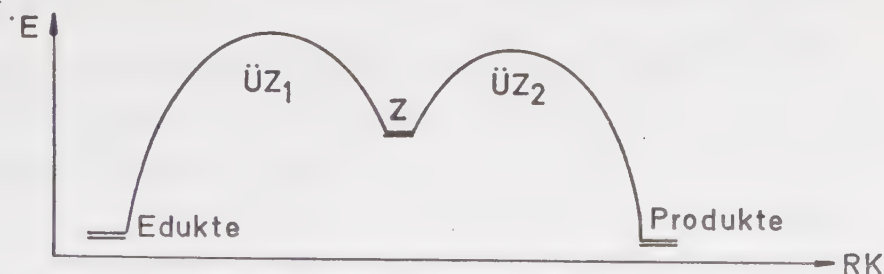


Vergleicht man dieses Bild mit der hier vorgestellten Substituentenverteilung zwischen Ring und Boran (bzw. zwischen Ringen untereinander), so fällt zunächst auf, daß bei Ringöffnung zwei dieser

energetisch nachteiligen 4-Zentren-Übergangszustände durchlaufen werden müssen.



Im Umlagerungsschritt (25b) könnte es kurzzeitig zur Bildung einer Kette (bzw. einem 10-gliedrigen Ring) mit dreibindigem Bor kommen, mit einer, im Vergleich zu den Übergangszuständen, erhöhten Stabilität*.



Die Überführung des ÜZ₁ in den ÜZ₂ erfordert in Z eine pseudorotatorische Umlagerung mit vermutlich geringer Aktivierungsenergie. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Reaktion kann in der Bildung des kurzlebigen Primäraddukts (ÜZ₁) gesehen werden, da weder Z noch eines der Addukte (ÜZ) spektroskopisch nachweisbar sind.

* Die vollständige Polymerisation im Versuch 26 weist auf eine bevorzugte Kettenbildung hin⁽²⁴⁾.

Man könnte einwerfen, daß in den vorgestellten Reaktionen praktisch immer Alkylgruppen, deren geringe anionische Wanderungstendenz bekannt ist, involviert waren und somit den "begünstigten" exocyclischen Ligandenaustausch verhinderten. Einige ausgewählte Beispiele aus der Literatur sollen den geringen Einfluß der exocyclischen Liganden auf den Reaktionsablauf illustrieren. Vorab seien die optimalen Bedingungen³¹⁾ für einen exocyclischen Austausch genannt:

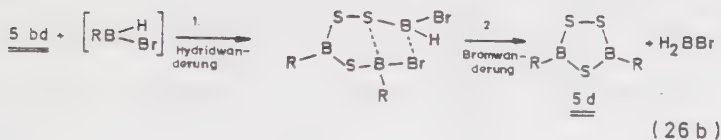
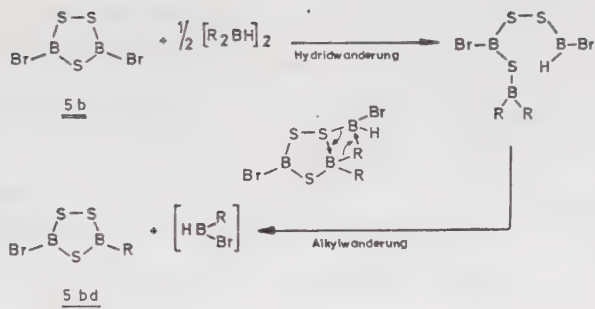
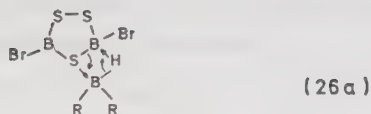
- 1) möglichst stabile und inerte endocyclische B-Element-Bindung, z.B. durch pp π -Wechselwirkung zusätzlich verstärkt;
- 2) wanderungsfreudige exocyclische Liganden am Bor, wie H, Halogen oder Schwefel mit geringem sterischen Anspruch;
- 3) brückenbildende Liganden auch am angreifenden Boran, wiederum H, Halogen oder Schwefel³¹⁾.

1966 untersuchten M.NADLER und R.F.PORTER⁴¹⁾ die Reaktion von Boroxin $(\text{HBO})_3$ mit Borhalogeniden. Die weitgehende Annäherung an die optimalen Bedingungen (s.o.) ist offensichtlich. Ihr Ergebnis, durch ^{10}B -Markierung gesichert, belegt dennoch den Ablauf der Reaktion ausschließlich nach dem Ringöffnungs-Ringschluß-Mechanismus.

Ein weiteres Beispiel wurde schon genannt (2.2), nämlich der Versuch, Trithiadiborolan (5b) mit Dialkylborhydrid zu hydrieren (Versuch zur Darstellung von $(\text{HB})_2\text{S}_3$)²⁷⁾).

Die Reaktion belegt die Wanderungsfähigkeit sowohl des Hydrid- wie auch des Organylrests bei milden Bedingungen und illustriert die Überlegenheit der "endocyclischen" Substitution.

Weitere Beispiele finden sich in der Literatur^{1,24,31,42,48,49)}.



Noch nicht geklärt ist, ob Heterocyclen mit dem "symmetrischen" Strukturelement $\begin{array}{c} \text{X} \\ \diagup \\ \text{B} \\ \diagdown \\ \text{X} \end{array} - \text{X}$ bevorzugt exocyclisch ihre Liganden tauschen²⁴⁾.

Betrachtet man die Austauschreaktionen alkylierter Trithiadiborolane, so fällt einerseits die geringe Reaktionsgeschwindigkeit auf, andererseits überrascht die Reaktion des Dimethylderivats mit sich selbst.

Der erste Befund kann durch sterische Hinderung im Übergangszustand erklärt werden, der zweite liefert entscheidende Argumente für unsere Diskussion.

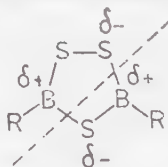
Wie gezeigt, wird der exocyclische Ligand bei der Dissymmetrisierung

von Heterocyclen nicht in das Reaktionsgeschehen mit einbezogen. Daher sollten Unterschiede in den Reaktionsgeschwindigkeiten auf unterschiedlich starke Nukleophilie (Bildung eines Primäraddukts) und sterische Verhältnisse im Übergangszustand zurückzuführen sein. Diese Vorstellung wird durch die Befunde bei tert.-Butylsubstitution am Bor (5c) einerseits, die hohen Reaktionsgeschwindigkeiten bei Einsatz starker Säuren (BBr_3) andererseits, gestützt. Der Grund für die Reaktion von 5a mit "sich selbst" ist in der ausgeprägten "Biphilie" der B-S-Bindung zu sehen. Diese begünstigt die Dimerisation, die den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt.

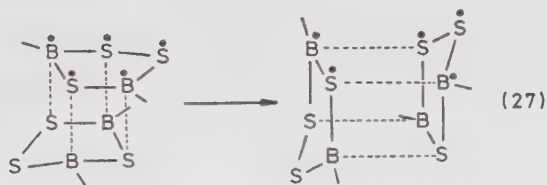
Die Tatsache, daß eine Erhöhung der Temperatur keine signifikante Beschleunigung der Reaktion hervorruft, kann wie folgt gedeutet werden:

Das Monomer-Dimer-Gleichgewicht $2 \text{ Monomere} \rightleftharpoons 1 \text{ Dimeres}$ (Bildung eines Primäraddukts) wird mit steigender Temperatur nach links verschoben, d.h. die Konzentration an Dimerem wird geringer. Dieser Effekt kann die Beschleunigung der Teilreaktionen durch Temperaturerhöhung aufheben, wodurch summarisch eine Temperaturunabhängigkeit resultiert.

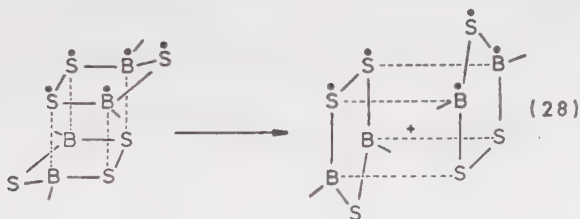
Ein weiterer Aspekt des diskutierten Reaktionstyps wird durch die Frage deutlich, ob mit dem Austausch der Borylgruppen durch Ringöffnung und -schluß gleichzeitig ein Austausch ganzer Molekülteile stattfindet. Sowohl der massenspektroskopische Abbau¹²⁾ als auch eine Reihe von chemischen Reaktionen der Trithiadiborolane verdeutlicht deren "Zusammensetzung" aus einem 1.3- und einem 1.2-Dipol¹²⁾ (siehe auch Abs.2.4).



Man könnte daher vermuten, daß mit der Borylgruppe gleichzeitig ein oder zwei Schwefelatome ihr ursprüngliches Ringsystem verlassen (27).



Ebensowenig ist aus den vorgestellten Versuchen zu entscheiden, ob auch reine Sulfan- oder Disulfanübertragungen vorkommen.



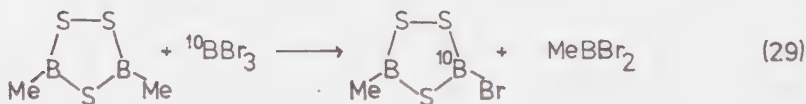
Es ist zu vermuten, daß alle diese Möglichkeiten verifiziert werden; D.NÖLLE¹²⁾ postulierte ähnliche Reaktionsschritte bei Austauschreaktionen der Tetrazadiborine und 1,3,4-Oxadiazadiborolidine (siehe auch (21), Seite 40).

Zusammenfassend folgt, daß der "Substituentenaustausch" zwischen Boranen und Borheterocyclen bevorzugt über eine "endocyclische" Borylübertragung abläuft. Auch die Dissymmetrisierung von Ringverbindungen, wie Trithiadiborolanen, Triazadiborolidinen und 1,3,4-Oxadiazadiborolidinen gehorcht diesem Prinzip. Diese Aussage gilt zumindest für B-Alkylderivate.

2.3.6 Spektroskopische Untersuchungen

2.3.6.1 NMR-Spektroskopie

Die Methode der vergleichenden $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ -Kernresonanzspektroskopie zur Bestimmung der Reaktionsprodukte bei Isotopenaustauschreaktionen wurde wegen des erhöhten Materialverbrauchs (Ansatzgrößen!) nur einmal in exemplarischer Form angewendet. Die wechselseitige Aufnahme von ^{10}B - und ^{11}B -Kernresonanzspektren eines Äquilibrierungsgemisches von 5a mit $^{10}\text{BBr}_3$ verdeutlicht die endocyclische Borylübertragung. Entstehendes MeBBr_2 sollte im ^{11}B -NMR- eine intensive, im ^{10}B -NMR-Spektrum eine schwache Resonanz liefern. Weiter sollte die endocyclische MeB -Gruppierung im ^{11}B -, die Br-B -Gruppierung im ^{10}B -NMR-Spektrum als intensives Signal erscheinen.



$\delta^{11}\text{B}$ (ppm)	71st	71st	37schw	71st	58schw	63st
$\delta^{10}\text{B}$ (ppm)	71schw	71schw	37st	71schw	58st	63schw

Wie die Abb.17 belegt, erfüllt sich diese Erwartung:

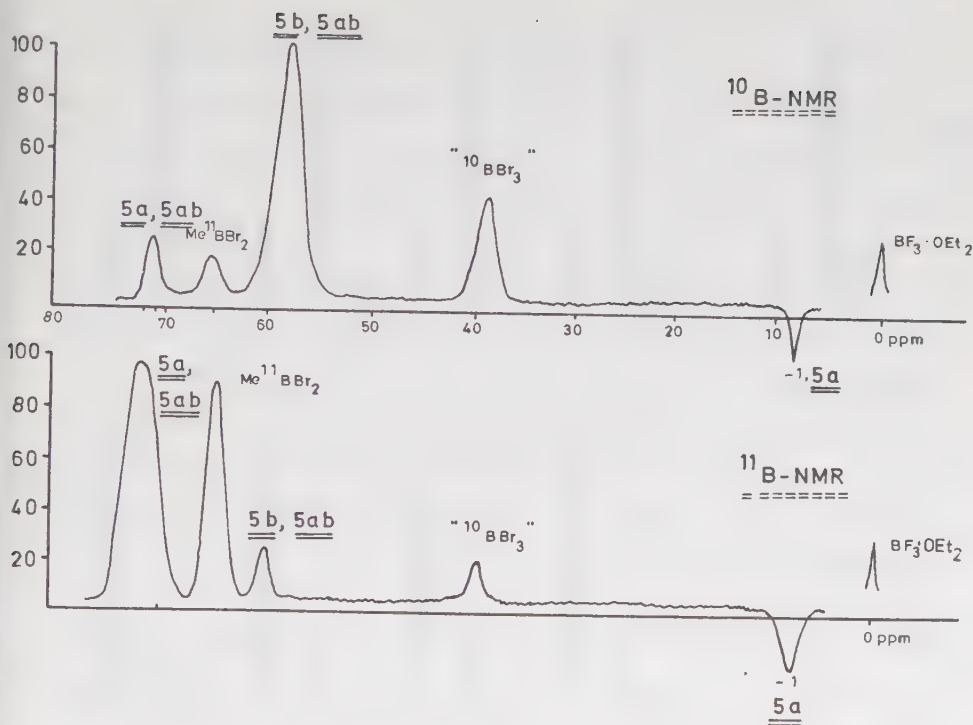


Abb.17

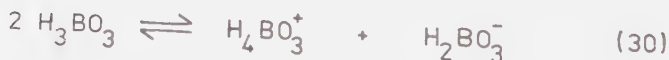
Die Abbildung zeigt das ^{10}B - und das ^{11}B -NMR-Spektrum eines Reaktionsgemisches von 5a mit $^{10}\text{BBr}_3$.

Das Auftreten von Resonanzen für ^{10}B -markierte Spezies im ^{11}B -NMR-Spektrum resultiert aus den 8 Prozent ^{11}B in den angereicherten Proben. Umgekehrt zeigen Substanzen mit natürlichem Borisotopenverhältnis im ^{10}B -NMR-Spektrum Signale mit, entsprechend ihrem ^{10}B -Anteil, unterschiedlich großer Intensität. (Ein Molekül mit z.B. vier identischen ^{11}B -Atomen läßt gleiche Intensitäten seiner Resonanz in ^{10}B - und ^{11}B -Spektren erwarten.) Dies stellt einen gravierenden Nachteil dieser Methode im Vergleich zu der Massenspektrometrie dar.

2.3.6.2 Massenspektren

Alle Reaktionsprodukte wurden, wie vorher die Edukte, massenspektroskopisch auf ihre Isotopeazusammensetzung untersucht. Die Molekülionenmuster wurden bei verschiedenen Ionisierungsenergien vermessen, Intensitätsschwankungen durch mehrfaches Aufzeichnen und Mittelwertbildung ausgeglichen.

Die Konzentration des ^{10}B -Isotops in den markierten Verbindungen wurde aus den ersten beiden Linien des $^{10}\text{BBr}_3$ -Molekülusters entnommen (ca. 92:8, $^{10}\text{B}:^{11}\text{B}$). In Proben, die eine statistische Verteilung der markierten Atome auf die Produkte erwarten ließen, wurden die aktuellen Konzentrationen von ^{10}B - und ^{11}B -Isotopen experimentell aus den Peaks bei $\frac{m}{e} = 10$ und $\frac{m}{e} = 11$ bei hoher Ionisierungsenergie (mindestens 70 eV) bestimmt. Dabei wurde soweit möglich darauf geachtet, daß Flüchtigkeitsunterschiede der Produkte, die das Bild verzerren könnten, nicht zum Tragen kommen konnten (Versuch 21). Die Massenspektren der Borsäuren H_3BO_3 und $\text{H}_3^{10}\text{BO}_3$ zeigen einen überraschenden Befund: Sie unterliegen bei den Meßbedingungen der Autoprotolyse, gemäß (30).



Hinweise auf ein Dimeres wurden nicht gefunden.

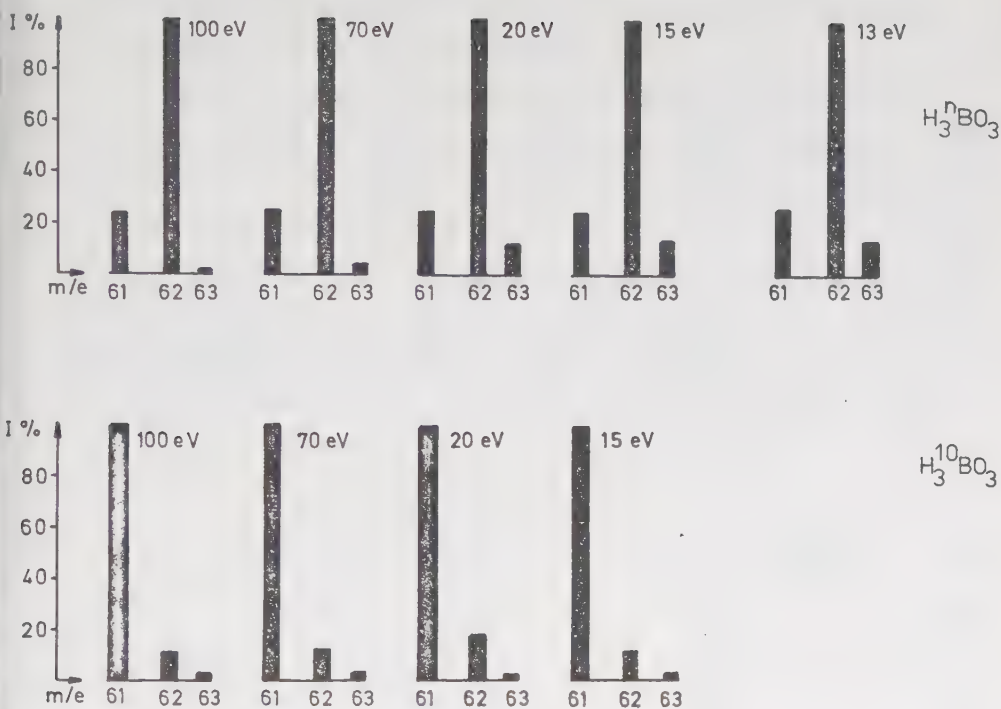


Abb.18 zeigt die MolekÜlionenmuster der Orthoborsäuren (nB und ^{10}B) bei verschiedenen Anregungsenergien, die zugleich den Zweifel an der Existenz einer protonierten Form ausschlies- sen sollte.

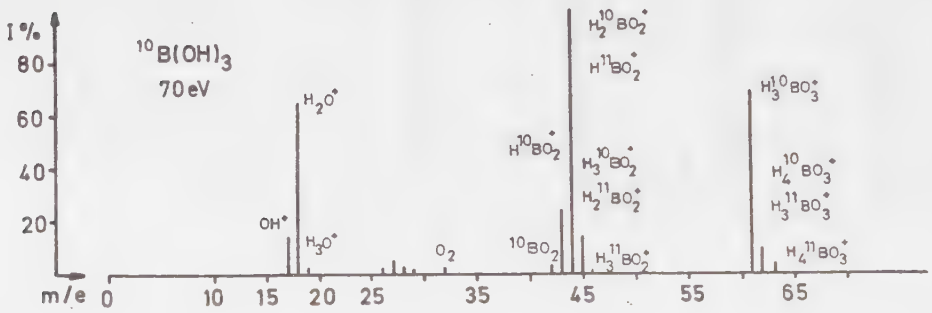
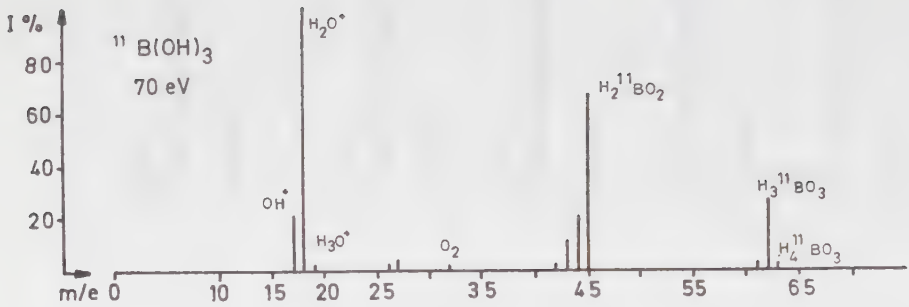
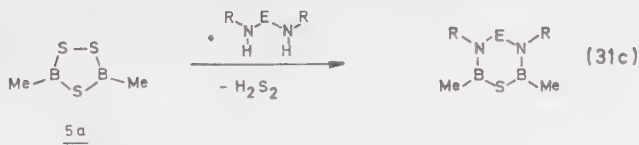
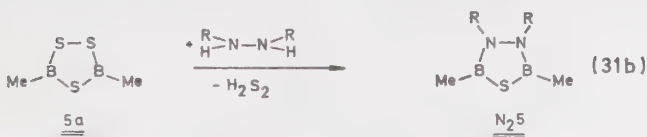


Abb.19

zeigt die 70 eV-Massenspektren der Orthoborsäuren $^{11}\text{B}(\text{OH})_3$ und $^{10}\text{B}(\text{OH})_3$

2.4 Reaktion von 3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan 5a mit Aminen; "Abbau" des Ringsystems*

Die Umsetzung von 3,5-Dialkyl(diaryl)-1,2,4,3,5-trithiadiborolanen mit nukleophilen, protonenaktiven Agenzien führt, in Abhängigkeit von Stöchiometrie und Reaktionsbedingungen zu einer Vielfalt neuer Produkte²⁵⁾. Wie F.RIEGEL²⁶⁾ und besonders D.NÖLLE¹²⁾ zeigten, entstehen bei der Umsetzung im Molverhältnis 1:1 nach (31) mit primären Aminen, Hydrazinen RHN-NHR, Hydroxylaminen RNHOH und Element-bis-amiden E(NHR)₂ neue Heterocyklen, in denen eine oder mehrere Schwefelpositionen vom Dimethyltrithiadiborolan 5a durch N, O oder RN-E-NR-Einheiten ersetzt sind¹²⁾.



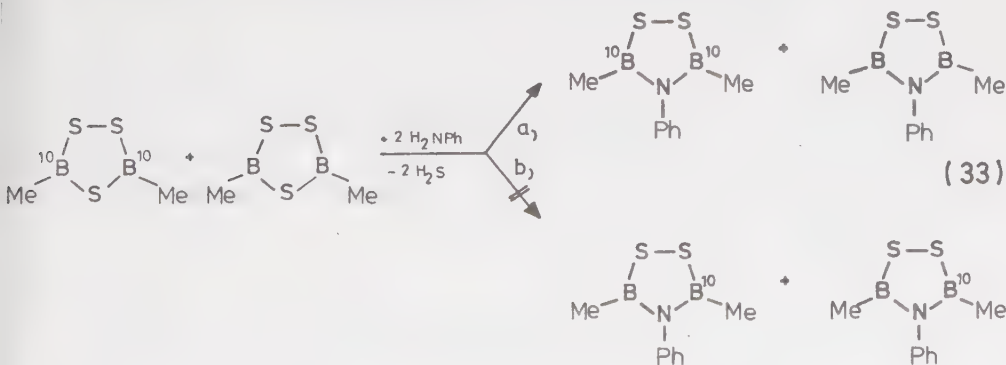
Die eigenen Untersuchungen⁵⁶⁾ erbrachten vor allem Einblicke in das teilweise sehr komplexe Reaktionsgeschehen bei dieser Heterocyclenumwandlung.

* Unter Abbau sei hier auch die Veränderung des ursprünglichen Ringsystems durch endocyclische Substitution von Schwefelpositionen verstanden.

tiert werden.

2.4.1.1.1 Reaktion von Dimethyltrithiadiborolan 5a mit Anilin

In Übereinstimmung mit der Untersuchung von F. RIEGEL²⁶⁾ liefert die Aminolyse von 5a mit Anilin praktisch quantitativ 3,5-Dimethyl-4-phenyl-1,2,4,3,5-dithiaazadiborolidin N5e. Dies führte zu dem Schluß, daß im Fall des relativ schwach basischen Anilins die Bildung des Addukts 5a·H₂NR deutlich schneller verläuft, als die Ringöffnung gemäß (36,1) Schema IIIa. Somit wird das Amin quantitativ an 5a gebunden, ehe bei erhöhter Temperatur, nach geschwindigkeitsbestimmender Ringöffnung unter Prototropie, in einem schnellen Schritt unter weiterer Prototropie H₂S entbunden wird*. Die ausschließliche Bildung von N5e wird so verständlich. Zum Nachweis des intramolekularen Reaktionsverlaufs bei der N5e-Bildung wurde ein Kreuzungsexperiment mit ¹⁰B-markiertem 5a durchgeführt. Dies veranschaulicht Gleichung (33):



a, intramolekulare Substitution

b, intermolekulare Substitution

** Eine ausführliche Auseinandersetzung über den Reaktionsverlauf der Aminolyse gibt D. NÖLLE¹²⁾, der bereits alle prinzipiell gangbaren Wege umfassend diskutierte. Daher sollen hier soweit möglich nur solche Zwischenprodukte in die Diskussion einbezogen werden, für deren Existenz experimentelle Hinweise vorliegen.

Die intramolekulare Substitution verlangt in den Edukten wie den Produkten gleiche isotope Zusammensetzung. Anders ausgedrückt, muß das $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ -Verhältnis vor und nach der Reaktion im Molekölion von 5a und N5 bei der massenspektroskopischen Analyse unverändert sein. Dies ist, wie die Abbildung 20 zeigt, auch der Fall.

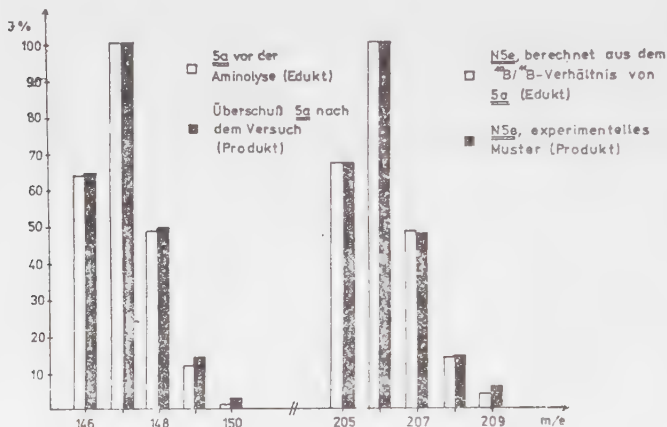


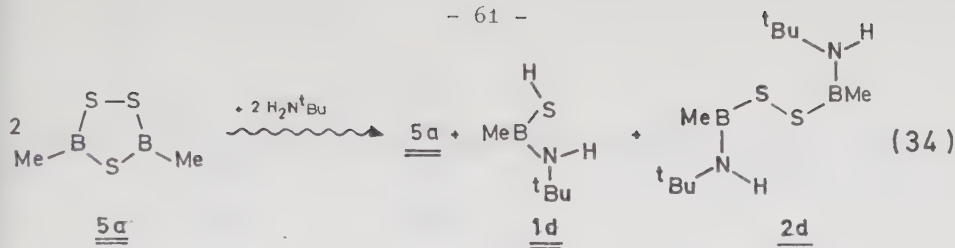
Abb. 20

Die Abbildung vergleicht die $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ -Verhältnisse im Molekölion der "Edukte" mit der Isotopenverteilung in den "Produkten".

Damit ist die intramolekulare Substitution eines Ring-Schwefelatoms gegen den Anilinrest bewiesen.

2.4.1.1.2 Aminolyse von Dimethyltrithiadiborolan 5a mit tert.-Butylamin

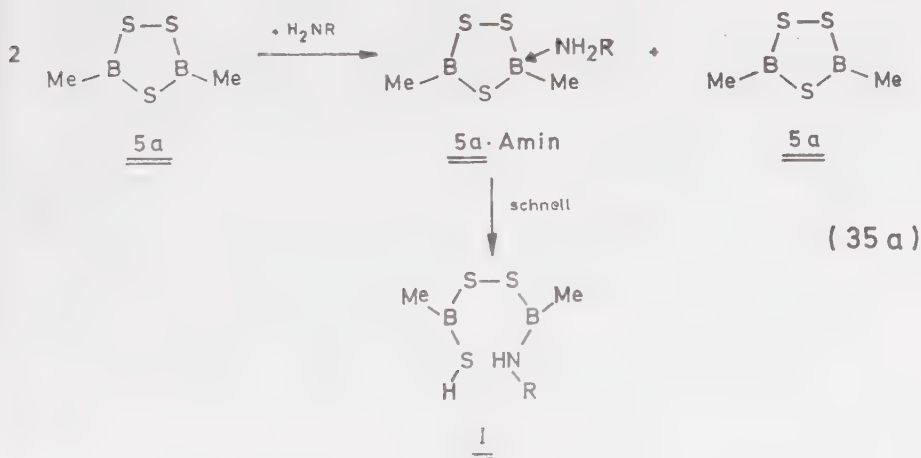
Die stöchiometrische Umsetzung (5a : Amin = 1:1 und 1:2) führt zu zwei isolierbaren Produkten, einem Aminomercaptomethylboran 1d und einem Di(alkylaminoalkylboryl)disulfan 2d:

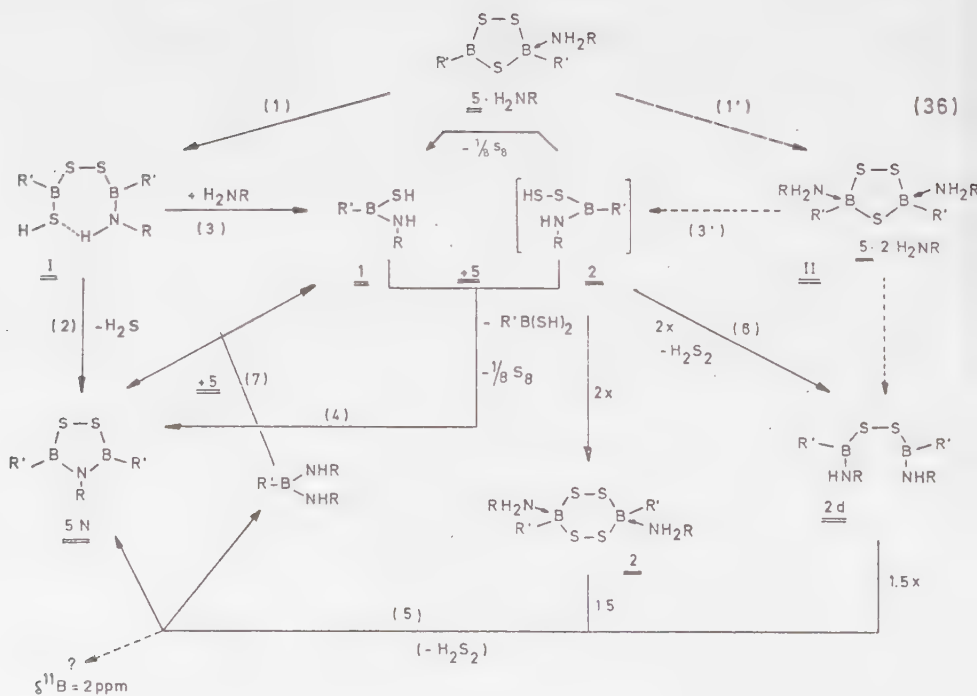
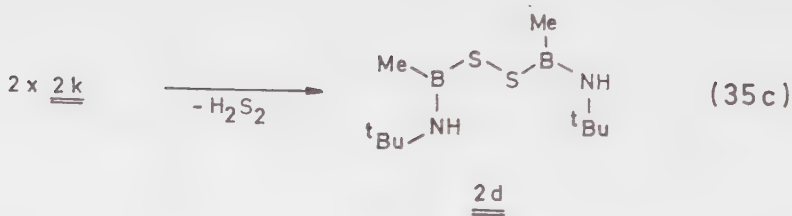
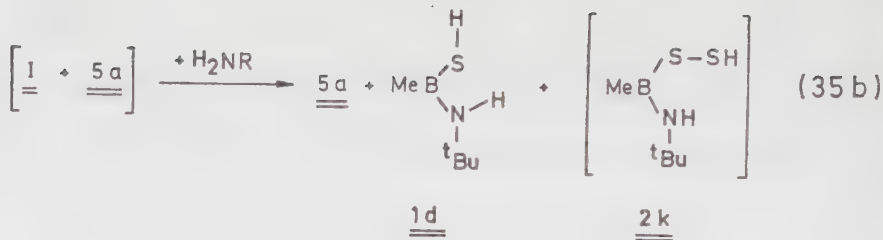


Im Fall der 1:1-Umsetzung bleibt die Hälfte von 5a unumgesetzt. Die 1:2-Umsetzung führt zu denselben Produkten, 5a wird dabei vollständig verbraucht. Das zeigt, daß die Reaktion, unabhängig von der Stöchiometrie 5a:Amin, bevorzugt unter Ringabbau verläuft.

1d ist von 2d destillativ trennbar; beide sind thermisch erstaunlich stabil^{56)*} (Versuche 28,29).

Der Reaktionsablauf ist folgendermaßen zu deuten: Die sperrige tert.-Butylgruppierung des Amins, verbunden mit seiner im Vergleich zu Anilin erhöhten Basizität, destabilisiert das Addukt 5a:Amin und begünstigt die protolytische Ringöffnung bereits bei tiefer Temperatur. Daraus resultiert die Anwesenheit "freien Amins" neben geöffnetem Ring I (35a-c) und 5a.





Schema IIIa

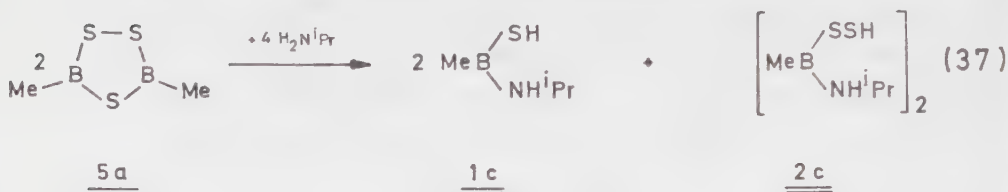
Die Lewis-Acidität am zweifach Schwefel-substituierten Bor der Kette I ist, vermutlich wegen des Verlusts der günstigen Geometrie im planaren 5a und damit geringerer BS- π -Bindungsverstärkung, erhöht. Daher konkurriert dieses elektrophile Zentrum erfolgreich mit 5a um "freies Amin" und wird, entropiebegünstigt, in die Aminoborane 1d und 2k gespalten. Die bei anderen Perthioboranen bevorzugte Dimerisation von 2k (siehe 3) ist hier, vermutlich aus sterischen Gründen, gehindert; 2k ist jedoch nicht stabil und kondensiert mit sich selbst unter H_2S_2 -Austritt zum Diboryldisulfan 2d (35c). Abweichend von der von D.NÖLLE¹²⁾ postulierten vorgelagerten Konkurrenzreaktion zwischen 5a und 5a:Amin um weiteres Amin (Bildung von 1:2-Addukten) halten wir obigen Vorschlag für realistischer, wenngleich ein schlüssiger Beweis fehlt. Jedoch sei auf die quantitative Bildung eines 2-Derivats, eines Aminoperthioborans, bei der Aminolyse mit Dimethylamin (siehe 2.4, Seite 74) verwiesen.

Experimentelle Hinweise für einen Reaktionsablauf über (36,1) und (36,3) und nicht über (36,1') und 36,3') können nur im Fehlen von 2d-Derivaten bei Verwendung anderer Amine gesehen werden. Allerdings sollte bei der Umsetzung im Molverhältnis 1:2 (5a:Amin) die Bildung von 1:2-Addukten begünstigt sein. Dies sollte dann die Reaktion im Sinne von (36;1', 2' und 3') und daher auch die Produktverteilung ändern.

Zusammenfassend belegt die Reaktion weitgehend den Ablauf nach (36;1 und 3) und liefert für potentielle andere Zwischenprodukte keinen experimentellen Hinweis.

2.4.1.1.5 Aminolyse von Dimethyltrithiadiborolan 5a mit Isopropylamin

Die Umsetzung von 5a mit Isopropylamin liefert unabhängig von der Stöchiometrie (5a:Amin = 1:1 und 1:2) schwerlösliches 2c und 1c. Die Reaktion verläuft hauptsächlich gemäß (37):

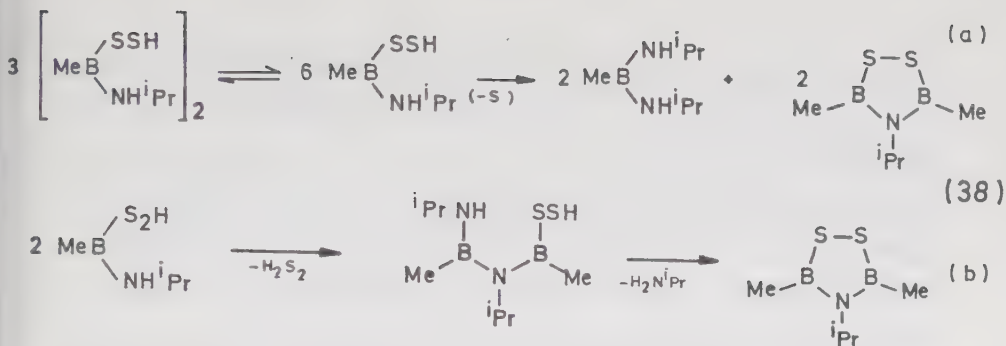


Daneben findet man in geringer Menge N5d. Hinweise auf die Bildung eines Diboryldisulfans analog 2d ergaben sich nicht. Somit legen die gefundenen Produkte wieder einen bevorzugten Reaktionsablauf nach (36;1 und 3) nahe.

Auf dem Weg zu N5d kommt der "günstigen" Stabilität von 2c eine wesentliche Rolle zu. Durch laufende ^{11}B -NMR-spektroskopische Beobachtung der Thermolyseprodukte von 2c wurden weitere Teilreaktionen erschlossen. Nach einstündigem Erhitzen von 2c (Smp. 138°C , Zers.) auf 140°C enthielt das ^{11}B -NMR-Spektrum des zersetzten 2c drei Signale im geschätzten Intensitätsverhältnis 1:2:5, die folgendermaßen zugeordnet werden können:

Das kleinste Signal ($\delta^{11}\text{B}$ 30,6ppm) entspricht Bis(isopropylamino)-methylboran ($\delta^{11}\text{B}$ 30,7ppm⁵⁹). Das doppelt so intensive ($\delta^{11}\text{B}$ 54,7ppm) ist N5d zuzuordnen, das intensivste Signal ($\delta^{11}\text{B}$ 41,7ppm) stammt entweder von 1c oder, wahrscheinlicher, von monomerem 2c.

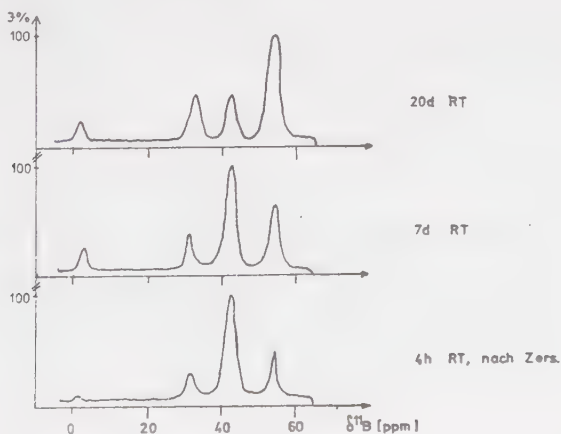
Hieraus ist folgende Teilreaktion zu formulieren (38) (vergl. 36,5):



Dieser Vorschlag wird durch die Signalintensitäten im ^{11}B -NMR-Spektrum von 1:2 (30,6ppm : 54,7ppm) gestützt.

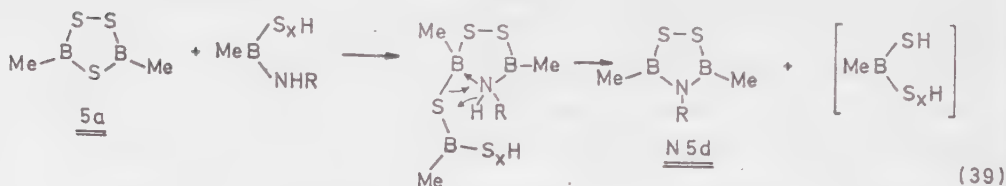
Für die Anwesenheit von $\underline{\underline{\text{2c}}}$ im Zersetzungsgemisch spricht die Veränderung der Signalintensitäten bei erneuter Untersuchung nach 20 Tagen. Die Resonanzen bei $\delta^{11}\text{B}$ 30,6 und 54,7ppm waren stark angewachsen, während das 41,7ppm-Signal an Intensität verloren hatte. Ein neues Signal, mit einer dem 30,6ppm-Signal vergleichbaren Intensität, entstand bei 2,6ppm und konnte nicht zugeordnet werden. Es könnte sich aber um ein N-tetrakoordiniertes Bor handeln, eventuell eine Zwischenstufe der Kondensation von Bisaminoboran zum Borazinderivat⁶⁰).

Folgende Abbildung zeigt die ^{11}B -NMR-Spektren des Thermolyse-gemisches von $\underline{\underline{\text{2c}}}$ und ihre zeitliche Änderung:



Da zur Bildung von N5d eine Perthioborverbindung notwendig ist, muß das Signal bei $\delta^{11}\text{B}$ 41.7 ppm freiem Aminoperthioboran 2c zugeordnet werden.

Weil bei der Aminolyse von 5a praktisch immer auch freies 5a vorhanden ist⁵⁶⁾, ist nicht auszuschließen, daß N5d auch aus 1c und/oder monomerem 2c mit 5a entsteht und Reaktion (39) ganz allgemein für die Bildung von N5 - Derivaten zutrifft.



Die mit (39) konkurrierende intramolekulare Kondensation von I zu N5 (36,1) wird jedoch mit zunehmender Reaktivität des Amins an Gewicht gewinnen.

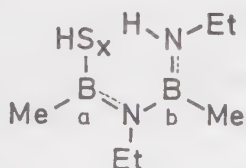
Etwas überraschend ist die Bildung von $\text{MeB}(\text{NH}^i\text{Pr})_2$ bei der Zersetzung von 2c. Üblicherweise sind Komproportionierungsreaktionen von Boranen als Säure-Base-Gleichgewichte zu beschreiben, mit der Tendenz, weitgehende "Neutralisation", d.h. Ausgleich zwischen Säure- und Baseverhalten, zu erzielen. Die Bildung von N5d und $\text{MeB}(\text{NH}^i\text{Pr})_2$ entspricht jedoch einer Disproportionierung. Die treibende Kraft hierfür ist wohl in der Cyclisierung zu N5d und der damit verbundenen π -Stabilisierung zu suchen.

2.4.1.1.4 Aminolyse von Dimethyltrithiadiborolan 5a mit Ethylamin

Die Produktverteilung der 1:1-Umsetzung von 5a mit Ethylamin begünstigt N5c, Folge der geminderten sterischen Hinderung im Kondensationsschritt von I (Schema IIIa (36;1 und 2)).

1b ist noch spektroskopisch nachweisbar ($\delta^{11}\text{B}$ 42,2ppm), nach wenigen Tagen verschwindet aber sein Signal; 1b reagiert vermutlich mit sich selbst unter H_2S -Entwicklung zu $(\text{EtNBMe})_3$. Diese Nebenreaktion, bei 1d fehlend, bei 1c stark untergeordnet, gewinnt mit Verkleinerung der Organylreste am Amin zunehmend an Bedeutung. Daher verwundert es nicht, daß es (trotz einiger Bemühungen) nicht gelang, Methylaminomercaptomethylboran 1a bei der Umsetzung von 5a mit MeNH_2 spektroskopisch nachzuweisen⁵⁷⁾ (3.3Seite 85).

Verdoppelt man die Aminmenge (5a: H_2NEt = 1:2), so erhält man eine größere Menge eines uneinheitlichen Niederschlags (Versuch 33), und die ^{11}B -NMR-spektroskopische Untersuchung der Lösung zeigt fünf Signale bei $\delta^{11}\text{B}$ 54ppm, 48ppm, 42ppm, 36ppm und 30,6ppm im geschätzten Intensitäts-Verhältnis 4:1:1:1:1. Die Resonanz bei 54ppm kann N5c, die bei 42ppm 1b zugeordnet werden. Das Signal bei 30,6ppm weist auf Bis(ethylamino)methylboran hin, während die Signale bei $\delta^{11}\text{B}$ 48ppm und 36ppm einem Diborylamintyp A entsprechen dürften.



a $\delta^{11}\text{B}$ 48 ppm

b $\delta^{11}\text{B}$ 36 ppm

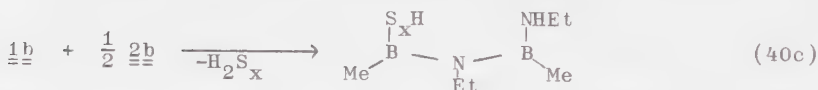
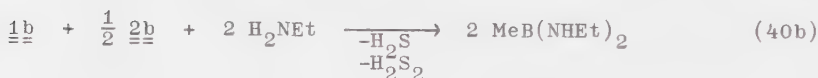
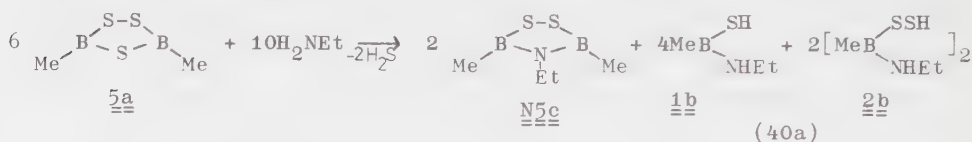
a : b = 1 : 1

A

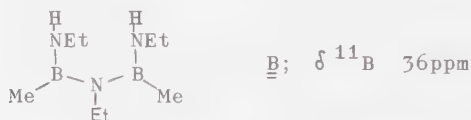
Diese beiden Resonanzen sind sehr breit, was entweder auf Austauschvorgänge oder auf relativ langsame konformative Änderungen zurückzuführen ist^{12,39)}. Die Spezies A kann als Zwischenstufe der Borazinbildung aufgefaßt werden^{12,61,39)}. A entstünde als 1.Kondensationsschritt von 1b oder monomerem 2b unter H_2S bzw. H_2S_2 -Austritt.

Erwärmt man das Reaktionsgemisch 30 Minuten auf 60°C, so verschwindet die Resonanz bei 42ppm (1b) rasch, das Signal von MeB(NHET)₂ (30,6ppm) wächst etwas an, und die A zugeordneten Peaks verbreitern sich weiter. Erhitzt man weitere 60 Minuten auf 80°C, so verschwindet die breite Resonanz bei 48ppm, während jene bei 36ppm aufschärft und nun eindeutig N-Ethyl-B-methylborazin zugeordnet werden kann⁵⁹).

Der Reaktionsverlauf kann wie folgt skizziert werden:



Die Zuordnung der Signale von A im ¹¹B-NMR-Spektrum ist nicht völlig sicher, da die Resonanz bei δ¹¹B 36ppm zum Teil von der des Borazins und eventuell eines Bis(ethylamino)methyldiborylamins B überlagert sein kann.



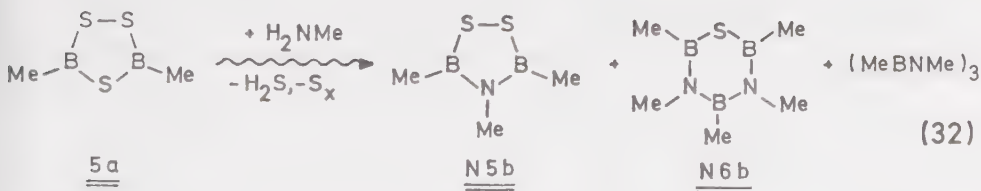
Die Bildung des Borazins ("Aufschärfen" und Wachsen des Signals bei δ¹¹B 36ppm) und das gleichzeitige Verschwinden der Resonanz bei δ¹¹B 48ppm, die A zugeordnet wurde, festigt die Vorstellung, daß A

eine Zwischenstufe der Kondensation zum Borazin darstellt. Die spektroskopische Zuordnung wird durch das Massenspektrum des Reaktionsgemisches gestützt. Man findet im 20eV-Spektrum die Molekulationen von $\underline{\underline{N5c}}$, $(EtNMe)_3$ und $MeB(NHEt)_2$. Die saubere Trennung der Reaktionsprodukte durch Destillation, insbesondere von $\underline{\underline{N5c}}$ und dem N-Ethyl-B-methylborazin, mißlingt auf Grund zu geringer Siedepunktsdifferenzen.

Insgesamt verdeutlicht der Reaktionsverlauf dieser Aminolyse sowohl die erhöhte Reaktivität der Zwischenprodukte ($\underline{\underline{I}}$, $\underline{\underline{1b}}$, $\underline{\underline{2b}}$) als auch die gesteigerte Geschwindigkeit des Kondensationsschrittes nach Schema IIIa (36,1,2) (Seite 62).

2.4.1.2 Bildung von 2,4,6-Trimethyl-1-thiaborazin $\underline{\underline{N6a}}$ und 3,5,2,4,6-Pentamethyl-1-thiaborazin $\underline{\underline{N6b}}$ bei der Aminolyse von $\underline{\underline{5a}}$ mit primärem Amin

Bei der Ammonolyse und der Methylaminolyse von 3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan entstehen neben den entsprechenden Derivaten von $\underline{\underline{N5}}$ unterschiedliche Mengen von $\underline{\underline{N6}}$ -Derivaten und dem jeweiligen Borazin (32).



Dabei erhöhen milde Reaktionsbedingungen (starke Verdünnung, niedrige Temperatur) die Ausbeuten an $\underline{\underline{N5}}$.

Bezogen auf das zu ihrer Bildung verbrauchte Amin, schwankt das Pro-

duktverhältnis bei der Methylaminolyse von 5a zwischen 78:16:6 und 43:50:7 (N5b:N6b:Borazin). Die Bildung von N6 wird durch hohe Konzentration und höhere Reaktionstemperatur begünstigt.

Die Abhängigkeit der Produktverteilung von der Reaktivität des Amins verdeutlicht auch die Ammonolyse: Der erhöhte Verbrauch an Ammoniak zur Bildung von N6a und Borazin ist durch die Produktrate $N5a:N6a:Borazin = 29:60:11$ erwiesen.

Diese Befunde lassen sich folgendermaßen deuten:

Je reaktiver (bezüglich Basizität und sterischem Anspruch) das Amin ist, desto schneller wird sich das Primäraddukt 5a·Amin unter Bildung des ringgeöffneten Borans I (Schema IIIa, (36,1)) zersetzen. Daher wird die Produktverteilung

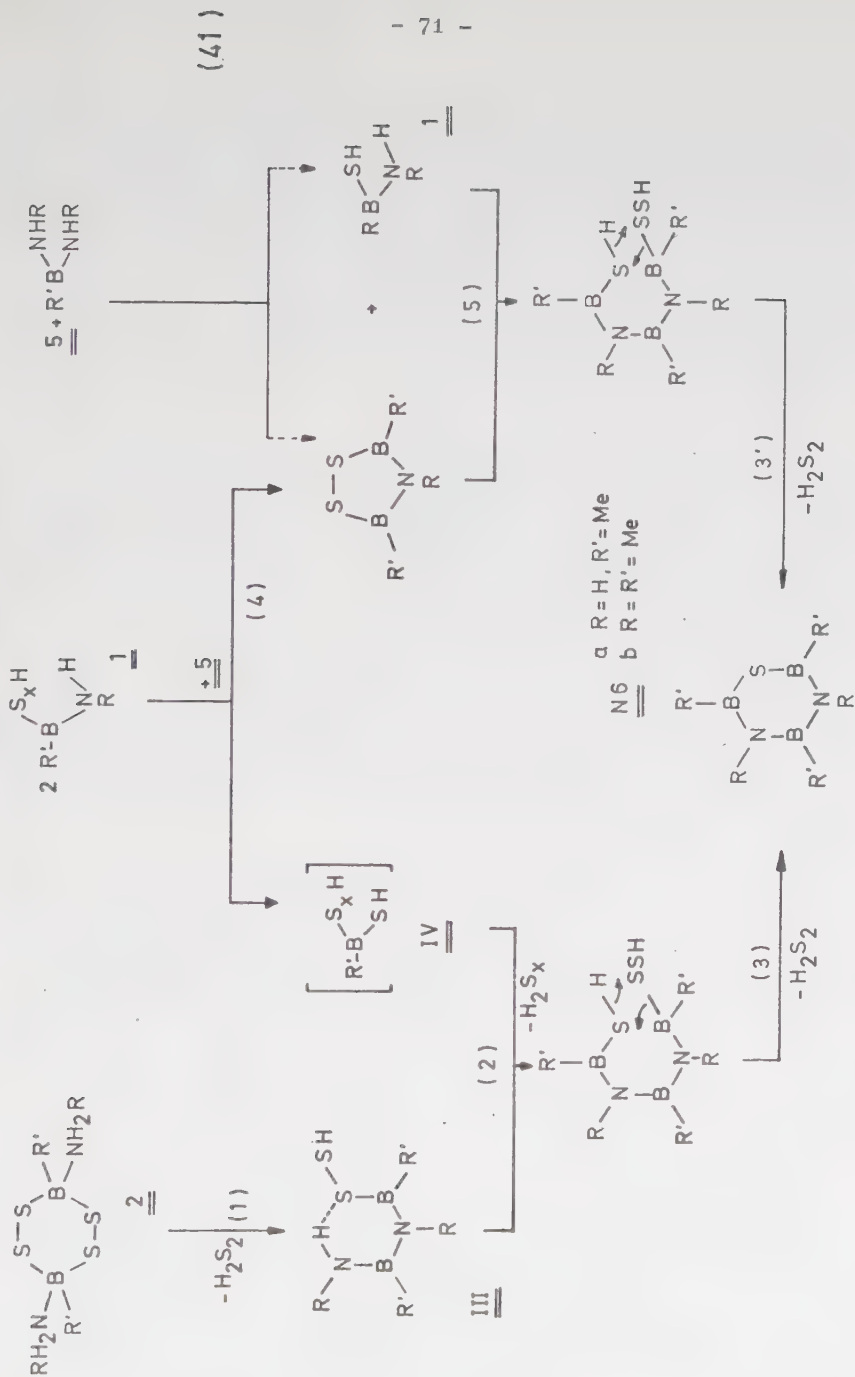
1. von der Konzentration an I

(d.h. der Geschwindigkeit der Cyclisierung von I zu N5) und

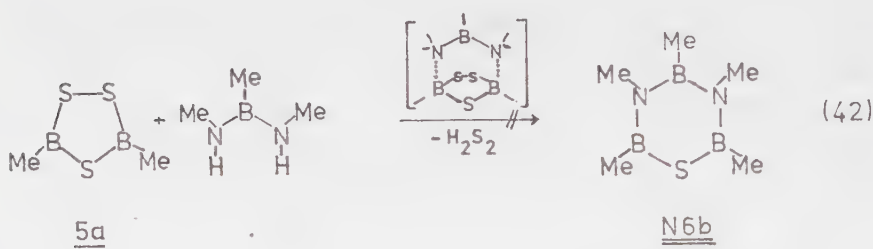
2. von der Konzentration des freien Amins gesteuert,

da dieses bevorzugt mit I und nach (36,3) abreagiert.

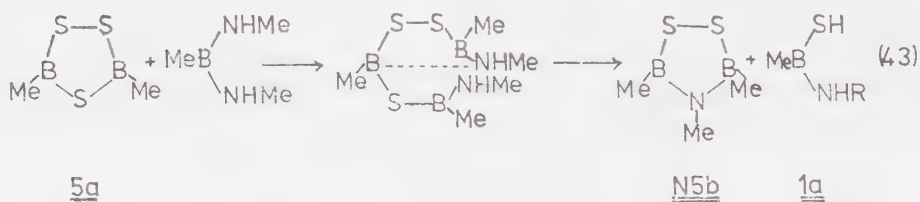
Die Teilreaktionen, die dann zur Bildung von N6 führen, sind in Schema IIIb (41,1-5) (Seite 71) zusammengefaßt. Der wichtigste Bildungsweg von N6 ist in den Reaktionen der Derivate von 1 und 2 mit bereits gebildetem N5 zu sehen (41,5). Dabei kann N5 sowohl gemäß (36,1 und 2) als auch durch Reaktion von 1 mit 5a (Schema IIIb, (41,4)) entstehen. Nach (41,4) entstünde die Zwischenstufe IV, die mit dem Folgeprodukt III aus 2 (41,1) durch Kondensation zu N6 führt. Die im Vergleich zu ihren Derivaten mit größeren Organylresten erhöhte Reaktivität von 1a, 1b, 2a und 2b ist daher der Grund für das Auftreten von N6a und N6b bei der Ammonolyse sowie der Methylaminolyse. Mit ihr einher geht die erhöhte Borazinausbeute durch Eigenkondensation von 1 bzw. 2.



Die bevorzugte Bildung von N5 bei milden Bedingungen erklärt sich aus der, insbesondere durch starke Verdünnung und geringen sterischen Anspruch des Amins begünstigten, intramolekularen Cyclokon-
densation nach (36,1 und 2) gegenüber der zu N6 und Borazin füh-
renden intermolekularen Kondensation. Da aber die Bildung von N6b
aus 5a und Bis(methylamino)methylboran gemäß (42) zu derselben

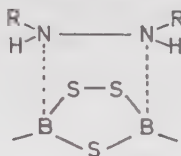


Produktverteilung wie die Methylaminolyse⁵⁶⁾ führt, muß die begünstigte Ligandenaustauschreaktion (43) mit der Cyclokon-



Analog wird in Schema IIIb, (41,4) eine Reaktion von 1a mit 5a unter Bildung von N5b vorgeschlagen. Sollte nun 1a nochmals mit N5b reagieren, so bildet sich nach (41,5) N6b, nicht jedoch nach (42). Untersuchungen von D.NÖLLE und F.RIEGEL²⁶⁾ zeigen, wie oben (S.57)

bereits erwähnt, durchaus Möglichkeiten für einen Reaktionsverlauf nach (42) auf. Es ist allerdings fraglich, ob der einfachen Vorstellung eines Addukts A (5a · Hydrazin) Realität zukommt¹²⁾.

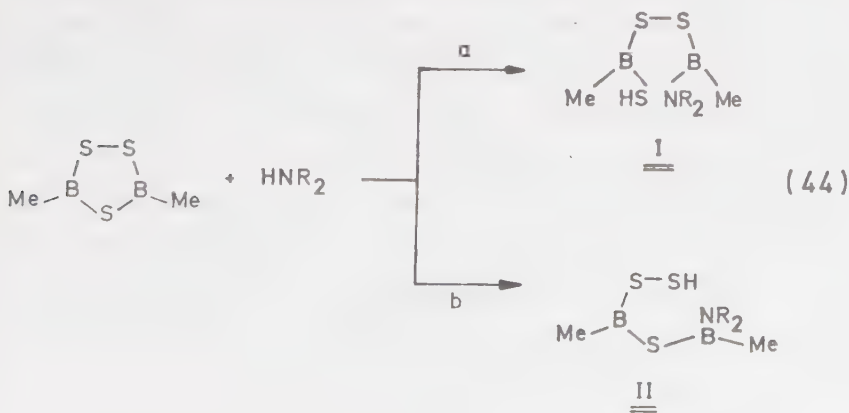


A

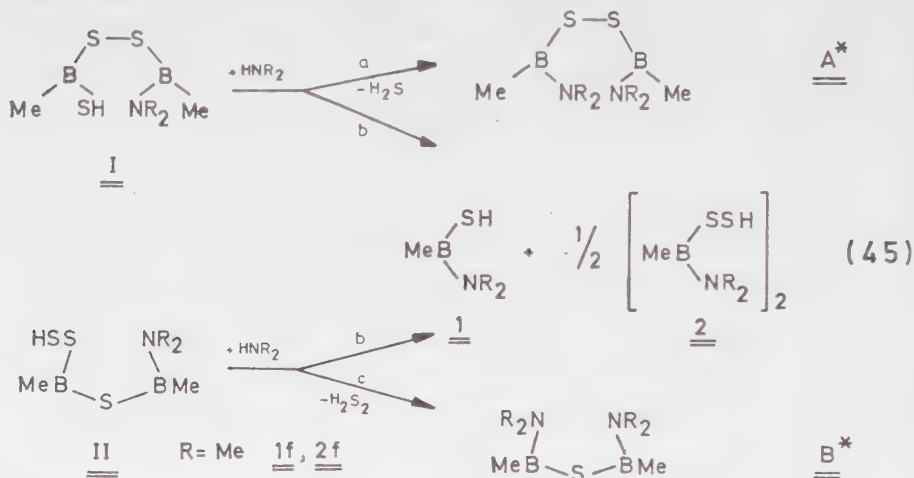
Nicht angesprochen wurde bisher die Frage, ob parallel zu der hier favorisierten Öffnung der Sulfidbrücke in 5a als Reaktionsschritt nach der Adduktbildung, auch die Disulfidbrücke geöffnet wird. Das Dominieren der N5-Derivate belegt die Sulfid-Spaltung. Eine Entscheidung darüber, ob auch die Disulfidbrücke geöffnet wird, sollten Reaktionen liefern, bei denen Reaktionsschritte, die auf die Ringöffnung folgen, unterbunden werden. Dies dürfte bei der Aminolyse mit sekundären Aminen erwartet werden.

2.4.2 Aminolyse von 3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan 5a mit sekundären Aminen⁵⁷⁾

Bei der Aminolyse von 5a mit sekundären Aminen (1:1) kann man folgende Reaktionsprodukte erwarten (44):



Sollten sich die ringgeöffneten Produkte I oder II wiederum als reaktiver im Vergleich zu 5a erweisen (2.4.1), konnte mit einem Reaktionsverlauf analog (45) gerechnet werden.



Das Auffinden von A bzw. B, besser jedoch I bzw. II ließe dann eine Aussage über die bevorzugte Ringöffnung an der Sulfid- bzw. Disulfidbrücke zu.

2.4.2.1 Aminolyse von Dimethyltrithiadiborolan 5a mit Dimethylamin

Die Umsetzung von 5a mit Dimethylamin (1:1) führt zur Bildung eines weitgehend unlöslichen Produktgemisches. Hohe Verdünnung und niedrige Temperatur begünstigen keinen eindeutigen Reaktionsverlauf. Die destillative Aufarbeitung des Produktgemisches liefert jedoch Hinweise auf eine Reaktionsfolge im Sinne von (44) und (45b), denn 2a und das Dimethylaminomercaptoboran 1f konnte ^1H - und ^{11}B -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Leichtflüchtige Produkte waren durch Kondensation von schwerer flüchtigen

* Derivate von A und B sind bekannt (siehe 3; 2.4.1 und Zit.56).

abzutrennen; nach kurzer Zeit verfestigen sich die zunächst flüssigen Kondensate jedoch wieder und die ^1H -NMR-Spektren zeigten jeweils eine Vielzahl von Signalen, deren Zuordnung nicht eindeutig vorgenommen werden konnte. Einen günstigeren Verlauf ließ die Umsetzung mit der doppelten Aminmenge erwarten, obwohl die Klärung der Frage, welche BS-Bindung in 5a bei der Aminolyse zuerst geöffnet wird, nur bei einem Reaktionsablauf nach (45a) oder (45c)

(Bildung von A bzw. B) möglich scheint. Man erhält neben

$\text{MeB}(\text{SH})(\text{NMe}_2)$ 1f und $[\text{MeB}(\text{SSH})(\text{NMe}_2)]_2$ 2a (vergl. (46))

auch in geringem Umfang Bis(dimethylamino)methylboran mit entsprechend höherem Aminverbrauch, weshalb auch unverbrauchtes 5a nachgewiesen werden kann. Zusätzlich entsteht in geringer Menge auch Dimethylammoniumhydrogensulfid, das leicht unerkannt mit dem Lösungsmittel flüchtig gehen kann.

2a fällt bei der Reaktion als schwerlöslicher Niederschlag an und kann naturgemäß mit anderen unlöslichen Produkten (z.B. Schwefel) vermengt sein. Erhitzt man daher den getrockneten Niederschlag im Hochvakuum auf 100°C , so sammelt sich in einer Kühlfalle eine nicht unerhebliche Menge weißer und gelber "Beschläge", die in organischen Lösungsmitteln weitgehend unlöslich sind. Ihre heftige Reaktion mit einer Brom-Methanol-Lösung läßt die Anwesenheit reaktiver B-S-Bindungen vermuten. Wie die analytische Untersuchung des zurückbleibenden Festkörpers zeigt, kann auf diese Weise reines 2a erhalten werden. Das IR-Spektrum des massenspektroskopisch reinen Dimethylaminoperthiomethylborans 2a diente im folgenden zusammen mit dem Schmelzpunkt (160 - 162°C) zur Identifizierung und Reinheitsprüfung von 2f.

Die Tatsache, daß das Aminomercaptoboran 1f nicht in der berechneten Menge anfällt (nur 31%) macht nachträgliche Kondensationsreak-

tionen wahrscheinlich. Da jedoch die NMR-Spektren keine eindeutige Zuordnung zulassen, ist dieser Schluß spekulativ.

Die Bildung gelartiger Produkte aus klaren Kondensaten deutet auf die Bildung von Assoziaten hin, wie sie z.B. vom Tetramethyldiborylsulfan bekannt sind³⁴⁾. Die ^{11}B -NMR-Untersuchung eines solchen "frischen", d.h. weitgehend flüssigen Kondensats zeigte Signale bei $\delta^{11}\text{B}$ 42,2ppm (1f) für dreifach- und bei $\delta^{11}\text{B}$ 11ppm für vierfach-koordiniertes Bor, was mit dem Vorliegen einer Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen N und B konsistent ist^{27)*}.

Reine Proben von 1f assoziieren nicht. Um daher die Oligomerisation auszuschalten, wurde 5a mit der doppeltnmolaren Menge Trimethylamin versetzt und anschließend mit Dimethylamin aminolysiert. Hierbei ließ sich das eingesetzte Trimethylamin überraschend zusammen mit dem Lösungsmittel vollständig aus dem Gemisch abdestillieren, und die milderen Reaktionsbedingungen äußern sich in stark verbesserten Ausbeuten an 1f (69%) und 2f (95%). Allerdings läßt sich damit keine Entscheidung darüber treffen, ob im Ringöffnungsschritt bevorzugt die Sulfid- oder Disulfid-Brücke gespalten wird.

Abänderungen der Versuchsbedingungen (Pyridin als Hilfsbase in a) stöchiometrischer, b) katalytischer Menge) führten ebenfalls zu keiner Änderung der Produktverteilung. Jedoch konnte im Fall a) ein leuchtend gelbes, in CS_2 und Benzol unlösliches Addukt isoliert werden, dessen mikroanalytisch bestimmte Zusammensetzung auf gemischte 5a...2Amin - Komplexe wie

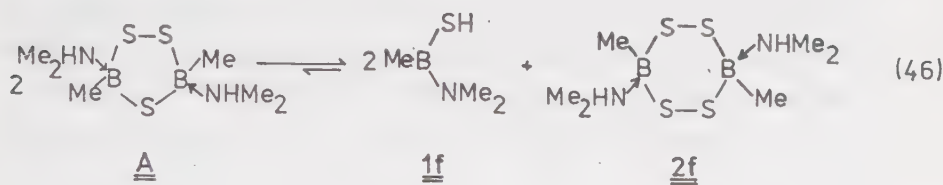


* Vergleichbare $\delta^{11}\text{B}$ -Werte zeigen Trimethylamin-Addukte an Methylthio(methyl)borane¹⁰³⁾.

hinweist.

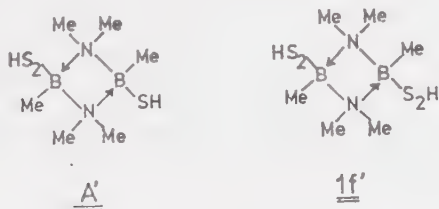
Eine Wiederholung der Dimethylaminolyse ohne Basezusatz, jedoch mit stark verkürzter Reaktionszeit (2 h) bei gleichzeitig erhöhter Reaktionstemperatur (-10°C) zeigt einen unveränderten Reaktionsablauf. Nachdem vom Unlöslichen abgetrennt war, wurde eine frische Probe des Filtrats ^{11}B -NMR-spektroskopisch untersucht. Zwei Signale im Verhältnis 10:1 bei $\delta^{11}\text{B}$ 11ppm und $\delta^{11}\text{B}$ 42ppm deuten wiederum auf ein lösliches Oligomeres" (11ppm) neben freiem 1f oder monomerem 2f hin. Innerhalb von zwei Stunden (bei Raumtemperatur) wuchs das kleinere auf Kosten des großen Signals bis zu einem geschätzten Verhältnis von 1:1 an. Dabei entsteht zusätzlich ein neues Signal bei 3ppm (Intensität ca. 30%), das nicht zugeordnet werden kann.

Dieser Befund ist mit der Annahme eines 1:2-Addukts von 5a mit Dimethylamin konsistent.



Nicht geklärt ist dabei die Herkunft des Signals bei $\delta^{11}\text{B}$ 3ppm.

Möglicherweise handelt es sich dabei um ein Isomeres von A (5a·2HNMe₂) oder 2f (vergl. (45)).



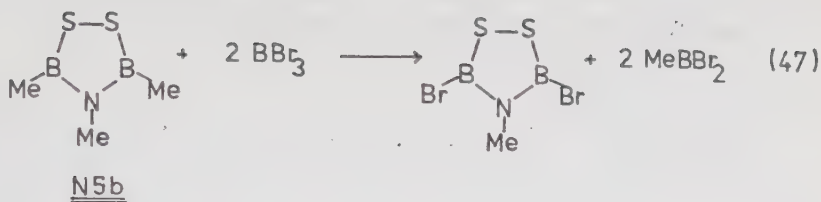
2.4.2.2 Aminolyse von Dimethyltrithiadiborolan 5a mit N-Methylanilin

Die Aminolyse von 5a mit Anilin führte quantitativ zur Bildung von N5e (vgl. S. 59). Es wurde daher vermutet, bei Verwendung von Methylanilin ebenfalls einen einheitlichen Reaktionsverlauf anzutreffen. Diese Vermutung erfüllte sich nicht (Versuch 37). Ein zu 2f analoges Produkt 2g konnte nicht in reiner Form erhalten werden. Jedoch war die Ausbeute an dem Aminomercaptoboran 1g im Vergleich zur Dimethylaminolyse leicht erhöht.

2.4.3 Zusammenfassung: Reaktionen des Trithiadiborolansystems

Die Substituentenaustauschreaktionen von Trithiadiborolanen mit Boranen und untereinander verlaufen weitgehend einheitlich nach einem Öffnungs-Schließungs-Mechanismus. Wie durch den Einsatz ¹⁰B-markierter Reaktanden bewiesen, werden dabei keine borständigen Reste, sondern vollständige Borylgruppen endocyclisch substituiert. Dieser Mechanismus ist offenbar auch bei anderen Borheterocyclen wie Boroxinen⁴¹⁾, Borazinen⁶²⁾ sowie Borolidinen^{49, 63)} verifiziert. Im Fall der labilen BS-Heterocyclen scheint die Biphilie der endocyclischen BS-Bindungen für den Reaktionsverlauf wesentlich zu sein (vergl. Versuch 23). Die notwendige Aktivierungsenergie für diese Substituentenaustauschreaktionen ist in der Regel gering; meist verlaufen die Reaktionen bereits bei Raumtemperatur genügend schnell.

Die Aufklärung dieses Mechanismus ist nicht nur von theoretischem Interesse, sondern hat auch präparative Aspekte. Als Beispiel sei die Darstellung von 3,5-Dihalogeno-4-aza-1,2,3,5-dithiadiborolidinen erwähnt (47).



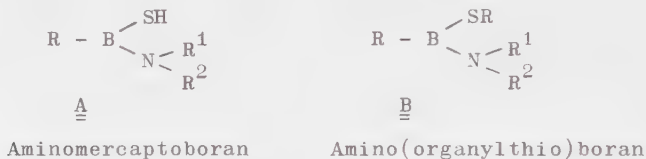
Der Abbau des 3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolans 5a mit Aminen folgt im wesentlichen zwei Reaktionswegen. Neben der für primäre Amine dominierenden Bildung neuer Heterocyclen überwiegt im Fall sterisch anspruchsvoller primärer und allgemein sekundärer Amine das Aufbrechen des Ringsystems in seine "dipolaren Bausteine" ¹²⁾. Die dabei gebildeten Aminomercaptoborane sollten sich in der Synthese als wertvolle polyfunktionelle Bausteine erweisen.

Der synthetische Wert des Trithiadiborolansystems wurde durch die Untersuchung seines Reaktionsverhaltens gegenüber protonenaktiven Lewis-Basen ^{12,26,27)} sowie Boranen somit weiter erhöht; darüberhinaus zeichnen sich zusätzliche interessante Einsatzmöglichkeiten bereits ab ^{12,39)} (vergl. 5.2).

3 Aminomercaptoborane und ihre Thioester

3.1 Zur Nomenklatur

In der Literatur werden keine einheitlichen Regeln zur Benennung gemischt-substituierter Borane des Typs BXYZ eingehalten²⁷⁾. Nach den neuen Regeln der Nomenklatur anorganischer Verbindungen führt man Liganden und Substituenten in alphabetischer Reihenfolge an⁶⁷⁾. In Übereinstimmung damit wird hier der Terminus Aminomercaptoboran bzw. Amino(organylthio)boran für die Verbindungsklassen A bzw. B verwendet.



In Erweiterung dieses Systems werden auch Hydrazinoderivate und Perthioderivate als Hydrazino(methylthio)borane und Aminoperthioborane ($\geq \text{B-S-SH}$) bezeichnet.

3.2 Einleitung

Die Aminolyse von (Organylthio)organylboranen mit primären Aminen stellt eine der besten Methoden zur Darstellung von Borazinen dar¹²⁾. Nach B.M.MIKHAILOV⁶¹⁾, handelt es sich dabei um eine mehrstufige Kondensationsreaktion. In einem ersten Schritt soll ein Amino-(organylthio)boran $\text{RB}(\text{SR}')(\text{NHR}''')$ entstehen (51); dies ist jedoch bisher nicht experimentell überprüft⁶¹⁾.



D.NÖLLE diskutiert ausführlich die stufenweise Kondensation zum Borazin¹²⁾. Er nimmt dabei die hier vorgestellten Ergebnisse bereits weitgehend in die Argumentation auf. Dieser Aspekt wird daher hier nicht mehr besprochen. Im folgenden wird daher über die Eigenschaften dieser Primärkondensate berichtet, deren Nachweis für das Verständnis des Mechanismus der Borazinbildung von großer Bedeutung ist¹²⁾.

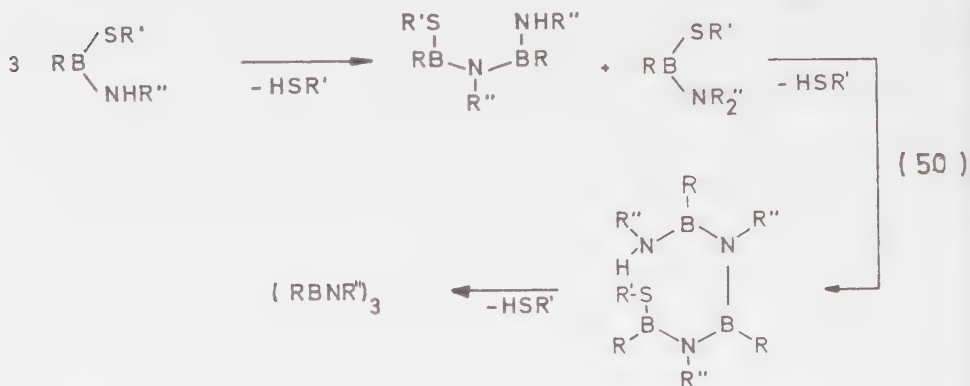
Aminomercaptoborane sollten chemische und physikalische Eigenschaften zeigen, die zwischen denen von (Bisamino)organylboranen und Dithioorganylborsäuren liegen. Letztere entzogen sich bisher der Isolierung³⁷⁾, da sie sofort unter H_2S -Austritt zu oligo- oder polymeren RBS-Verbindungen kondensieren¹⁾. Etwas weniger stark ausgeprägt ist die Kondensation von (Bisamino)organylboranen $RB(NH_2)_2$ ⁶⁰⁾. Daher ist vorherzusehen, daß auch das Komproportionierungsprodukt $RB(SH)NH_2$ experimentell nicht oder nur sehr schwer nachweisbar ist. Stabilisierend wirken sich jedoch üblicherweise sterisch anspruchsvolle Reste an den Kondensationszentren aus^{12,31)}; eine Isolierung von Aminomercaptoboranen und ihren Thioestern war somit nur bei Verwendung von großen Substituenten R an den reaktiven Zentren N und B zu erwarten^{56,78-80)}.

3.3 Darstellung von Aminomercaptoboranen und ihren Derivaten

Von den zahlreichen Methoden zur Darstellung von Verbindungen mit dem Strukturelement $RB \begin{smallmatrix} S^- \\ \diagup \\ N \end{smallmatrix}$ (37,69,70,77), führt neben der bereits erwähnten Aminolyse von Dithioborverbindungen (48), die bisher nur bei Verwendung sekundärer Amine gelingt⁸¹⁾, der Ligandenaustausch gemäß (49) zum Ziel⁷⁵⁾.



Für die Darstellung von Verbindungen mit $\text{R}' = \text{H}$, (Alkylamino)-mercaptoorganoborane, sind beide Methoden jedoch ungeeignet, da Dithioorganoborsäuren $\text{RB}(\text{SH})_2$ bislang nicht zugänglich sind^{1,37)}. Die Möglichkeit des nachträglichen $-\text{SR}/-\text{SH}$ -Austauschs⁶⁵⁾ *, die zur Darstellung der Dimethylthioborsäure Me_2BSH aus Me_2BSMe von H. VAHRENKAMP³⁴⁾ genutzt wurde, scheidet für die Synthese weitgehend aus **, da bei erhöhter Temperatur die Borazinbildung dominiert (50).

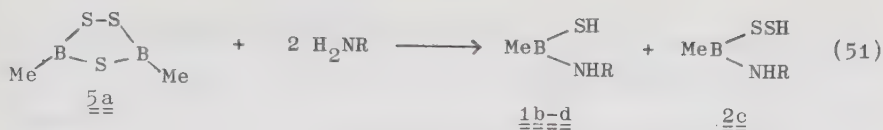


3.3.1 Zur Darstellung von Aminomercaptoboranan des Typs $\text{RB}(\text{SH})\text{NHR}'$

Wie unter 2.4 beschrieben, entstehen bei der Aminolyse von 3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan 5a (Molverhältnis 5a : Amin = 1 : 2) Organylamino(mercapto)organylborene (51).

* Eventuell führt die Thiolyse von (Organylamino)organylborhalogeniden $\text{RBX}(\text{NHR}') + \text{H}_2\text{S} \xrightarrow{-\text{HX}} \text{RB}(\text{SH})(\text{NHR}')$ zum Ziel.

** Die Borazinbildung überwiegt insbesondere für kleinere Reste R' am Amin.



Dies gilt, wie in 2.4 gezeigt, auch für sekundäre Amine.

Die Ausbeuten sind allerdings insbesondere bei Verwendung reaktiver, sterisch unbelasteter primärer Amine ($\text{R} = \text{Me}, \text{Et}$) sehr gering, d.h. das Aminomercaptoboran kann nur für den Fall $\text{R} = \text{Et}$ noch spektroskopisch nachgewiesen werden (Versuche 32,33). Die Abtrennung von geringen Mengen des häufig mitentstehenden Bis(organylamino)organylborans gelingt selbst bei großen Resten $\text{R} = {}^i\text{Pr}, {}^t\text{Bu}$ nur unter hohen Ausbeuteverlusten.

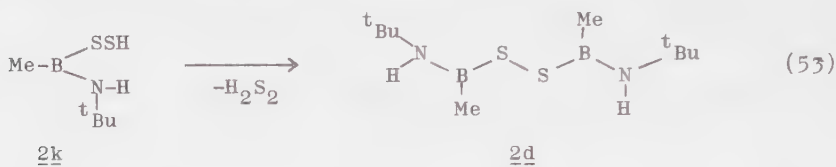
Eine bessere synthetische Möglichkeit zur Darstellung dieser Verbindungsklasse sollte die Aminolyse des polymeren $(\text{MeBS})_n$ bieten, da hierbei die Bildung von 2 vermieden wird. Die Umsetzung äquimolarer Mengen $(\text{MeBS})_n$ mit tert.-Butylamin lieferte tatsächlich in quantitativer Ausbeute das entsprechende Aminomercaptoboran (52)¹⁰⁵.



Ob diese Methode auch auf andere Amine übertragbar ist, wurde nicht weiter untersucht. Zumindest beschränkt der RBS-Partner die Anwendungsbreite dieser Reaktion^{12,56}), denn die Methylaminolyse von $(\text{PhBS})_3$ liefert nach D.NÖLLE¹²) ein 3,5-Dimethyl-2,4,6-triphenyl-1,3,5,2,4,6-thiadiazatriborin und die Aminolyse mit tert.-Butylamin ein Bis-[(tert.-butylamino)phenylboryl]sulfan 2i⁵⁶).

3.3.2 Zur Darstellung von (Organylamino)perthiomethylboranen des Typs MeB(SSH)NRR'

Die neben den Aminomercaptoboranen bei der Aminolyse von Dimethyltrithiadiborolan 5a anfallenden Aminoperthioborane (37) (siehe 2.4 und Versuche 31,35) sind bisher auf anderen Wegen nicht zugänglich. Dies ist darauf zurückzuführen, daß nur sehr wenige Borverbindungen mit Disulfansubstituenten zugänglich sind³⁷⁾ *. Im Fall der Aminolyse von 5a mit tert.-Butylamin wird kein dimeres Aminoperthioboran gefunden, vielmehr bildet sich hier (siehe 2.4) ein Disulfan als Kondensationsprodukt (53).



2d ist das erste Beispiel eines offenkettigen, bifunktionell-substituierten Diboryldisulfans^{65,82)}.

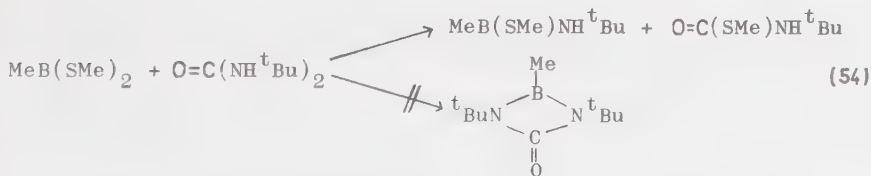
3.3.3 Zur Darstellung von Amino(organylthio)boranen und einigen Derivaten

Wie unter 3.3 beschrieben, stellen die Aminolyse von Bis-(organylthio)organylboranen und der Ligandenaustausch zwischen Bis(organylthio)organylboranen und Bis(organylamino)organylboranen die gängigsten Methoden zur Darstellung von Amino(organylthio)-boranen dar³⁷⁾. Bei Anwesenheit primärer Aminfunktionen am Bor führen beide Reaktionen leicht zu Borazinen^{12,20d,69,70)}. Die Darstellung von (Methylthio)borazinen aus Tris(methylthio)boran mit primä-

* Die nachträgliche Einführung der SSH-Gruppierung durch Thiolyse von Borhalogenderivaten könnte eventuell einen weiteren Zugang zu dieser Verbindungsklasse bieten. Bisher sind jedoch keine monosubstituierten Disulfane HS₂X bekannt⁷¹⁾ und auch die hier vorgestellten Aminoperthioborane liegen in dimerer Form vor (siehe aber 2.4, S.66). Über die Struktur dieser Dimeren wird unter 3.4 berichtet.

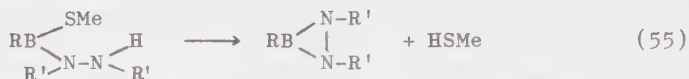
ren Aminen gelingt jedoch nach übereinstimmenden Befunden nicht^{24, 56, 61b, 75}). Offenbar ist das (nicht isolierte) Primärprodukt MeHNB(SMe)_2 wegen kinetischer Hemmung (oder bevorzugter Dimerisation) nicht zu weiteren Kondensationsschritten befähigt. In Übereinstimmung mit Beobachtungen von MIKHAILOV^{61b}) tritt eine derartige Hemmung auch bei der Borazinsynthese durch Aminolyse von Bis-(organylthio)organylboranen auf⁵⁷). Daher war zu hoffen, daß sich die Primärkondensationsprodukte des Typs MeB(SMe)NHR bei großem R und tiefen Temperaturen fassen lassen würden. Tatsächlich werden die Aminothioborane mit $\text{R} = {}^i\text{Pr}, {}^t\text{Bu}$ durch Aminolyse von RB(SR')_2 in annähernd quantitativer Ausbeute erhalten (Versuche 40, 41). Hingegen gelang die Reindarstellung von MeB(SMe)NHMe 11 bisher nicht (Versuch 39, siehe auch 3.4).

Eine interessante Variante der Darstellung des ${}^t\text{Butylamino(methylthio)borans}$ $\text{MeB(SMe)(NH}{}^t\text{Bu)}$ 11 ist die Umsetzung von Methyl-bis-(methylthio)boran mit dem Di-tert.-butylharnstoff $\text{O=C(NH}{}^t\text{Bu)}_2$. Aus äquimolaren Mengen bildet sich bei zweistündigem Erhitzen auf $>160^\circ\text{C}$ quantitativ 11 neben $\text{O=C(SMe)(NH}{}^t\text{Bu)}$ (in Analogie zur Komproportionierung unterschiedlicher Borane (49) gemäß (54)). Die Kondensation zum Diazaboretidinon wird also völlig unterdrückt.



Die Hydrazinolyse von Methyl-bis(methylthio)boran mit asymmetrischen bifunktionellen Hydrazinen im Molverhältnis 1:1 wurde von

D.NÖLLE¹²⁾ intensiv untersucht. Er konnte dabei ein erstes Derivat eines α -N-funktionellen Monoborylhydrazins präparativ fassen, während bei Verwendung symmetrischer Dialkylhydrazine zunächst Tetrazadiborine^{12,24)} * entstehen. N, N'-Diisopropylhydrazin setzt sich jedoch mit Methyl-bis(methylthio)boran (im Molverhältnis 1:1) zu einem β -N-funktionellen, monomeren und thermisch stabilen Hydrazino-(methylthio)methylboran um. Erst bei kurzzeitigem Erhitzen (Blitzthermolyse, 15 cm Reaktionszone) auf über 400°C zersetzt sich die Verbindung. Der erwartete Diazaborin-Dreiring entstand jedoch nicht:



Versuche, tert.-Butyl(amino)mercaptoborane durch Aminolyse von 3,5-Di(tert.-butyl)-1,2,4,3,5-trithiadiborolan $\underline{\underline{2c}}$ zu erhalten, brachten nicht immer den gewünschten Erfolg⁵⁷⁾. Jedoch konnten einige Thioester durch Aminolyse von Bis(methylthio)tert.-butylboran^{**} synthetisiert werden (siehe 3.4.2).

3.4 Chemische, physikalische und strukturelle Eigenschaften der Aminomercaptoborane, ihrer Thioester und einiger ihrer Derivate

3.4.1 (Alkylamino)mercaptoalkylborane, Verbindungen des Typs



* Die Bildung von Triazadiborolidinen ist als nachgelagerte Reaktion nicht einbezogen²⁴⁾.

** Die Darstellung dieses Di(organylthio)organylborans wird unter 5.2 beschrieben.

Diese Verbindungen sind durchweg wasserklare, bewegliche Flüssigkeiten von unangenehmen, jedoch charakteristischem Geruch, der von H_2S leicht unterschieden wird. Ihre thermische Stabilität nimmt von der Ethylverbindung (1b) der Reihe nach (1h) zu. Von 1c bis 1t können diese Aminomercaptoborane unzersetzt destilliert werden. 1d und 1t sind bis über $100^\circ C$ stabil. 1d kondensierte jedoch im Vakuum (50 Torr) bei $90^\circ C$ während einer Destillation zu einem weißen, unlöslichen "Gel"⁵⁶⁾.

In den ^{11}B -NMR-Spektren zeigen die Aminomercaptoborane allgemein Resonanzen im Bereich von $\delta^{11}B$ 41-42ppm*. Dies liegt im Erwartungsbereich für Verbindungen mit dem Strukturelement $RB \begin{matrix} \diagup S- \\ \diagdown N- \end{matrix}$ **. Die ^{11}B -chemische Verschiebung ist weitgehend mit der π -Ladungsdichte am jeweiligen B-Atom korrelierbar^{12,17)}. Da die BN-Bindung eine höhere Bindungsordnung als 1 und höhere π -Anteile als die BS-Bindung aufweist, sollte man die $\delta^{11}B$ -Werte der Aminomercaptoborane mit denen von Dialkyl(amino)boranen vergleichen können⁵⁹⁾. (Alkylamino)dimethylborane zeigen $\delta^{11}B$ -Werte von etwa 45ppm. Die Differenz von 3ppm könnte auf eine Bindungsverstärkung der BN-Bindung zurückgeführt werden, die daraus resultiert, daß die SH-Gruppierung induktiv mehr Elektronendichte vom Bor abzieht als ein Alkylrest, weshalb das Boratom über eine verstärkte pp π -Bindung zum Stickstoff sein Elektronendefizit auszugleichen versucht. Dies würde jedoch zur (falschen) Vorhersage führen, daß Verbindungen des Typs $(RS)_2B(NR'_2)$ im ^{11}B -NMR-Spektrum eine Hochfeldverschiebung im Vergleich zu Amino(organylthio)boranen zeigen müßten. Dies ist, wie angedeutet, nicht der Fall. Die Signale in den Protonenspektren der Aminomercaptoborane sind aufgrund einer Rota-

* NMR-Daten der Einzelverbindungen siehe Tab.2, Seite 90

** (1g: $\delta^{11}B$ 43,4ppm; die Abweichung ist durch den Phenylrest zu erklären)

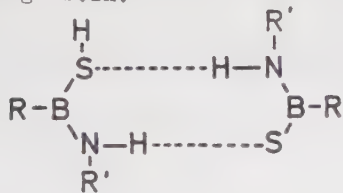
tionshinderung um die B-N-Bindung⁸³⁾ bei Raumtemperatur zu ungleich (Ausnahme: $\underline{1f}, \underline{1h}$) besetzten "Dubletts" aufgespalten⁸⁴⁻⁸⁸⁾ (siehe 3.5). Während die Resonanzen für die B-Alkyl- und N-Alkylgruppierungen im Erwartungsbereich liegen, weichen die $\delta^1\text{H}$ -Werte der SH-Signale wesentlich davon ab. Üblicherweise finden sich die SH-Resonanzen von Thioborsäuren im Bereich von $\delta^1\text{H}$ 1.5 - 2.8 ppm^{34,27,65)}; hier liegen sie aber bei 0.81 - 1.2 ppm. SIEBERT⁶⁵⁾ beschreibt zwei Gruppen von Thioborsäuren: Diorganylthioborsäuren R_2BSH mit geringer Tendenz, unter Eigenkondensation in Diborylsulfane überzugehen und cyclische Thioborsäuren mit endocyclischen borständigen Heteroatomen (S,O), die bereits bei Raumtemperatur unter H_2S -Abspaltung zu Diborylsulfanen kondensieren (56)²⁷⁾:



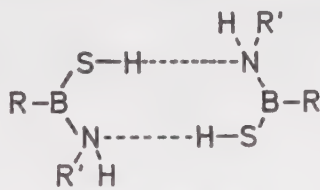
Während die cyclischen Thioborsäuren starke SH-Absorptionen im IR-Spektrum und sehr breite Resonanzen im ^1H -NMR-Spektrum aufweisen, sind die SH-Banden der Diorganylthioborsäuren R_2BSH im IR-Spektrum schwach, im ^1H -NMR zeigen sie jedoch jeweils ein scharfes Singulett, das lagekonstant bei $\delta^1\text{H} \sim 2,5\text{ppm}$ auftritt. Die SH-Resonanz von $\text{o-C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{BSH}$ liegt im ^1H -NMR-Spektrum bei $\delta^1\text{H}$ 1.55ppm; dies wird von den Autoren⁶⁵⁾ mit der guten elektronischen Absättigung des Boratoms durch die beiden Sauerstoffatome erklärt. Sollte die Gesamtladungsdichte am Bor aber für die Lage der SH-Resonanz im ^1H -NMR-Spektrum verantwortlich sein, müßte das SH-Signal von Aminomercaptoborane bei ca. 1.8-2.2ppm erwartet werden. Gefunden wurden jedoch Signallagen von $\delta^1\text{H}$ 0.8-1.2ppm, wobei die chemische Verschiebung sowohl temperatur- als auch lösungsmittelabhängig zu sein scheint (Schwankungen von $\delta^1\text{H}$ 0.2ppm treten z.B.

bei Änderung der Meßtemperatur auf).

Die gute Abschirmung der SH-Protonen könnte auch hier mit der guten elektronischen Absättigung des Boratoms durch den Stickstoff erklärt werden, oder die SH-Protonen in cyclischen Thioborsäuren neigen stark zur H-Brückenbindung. Der letzte Vorschlag würde die breiten ^1H -NMR-Resonanzen und starken IR-Absorptionen erklären. $\text{NH} \rightarrow \text{S}$ -Wasserstoffbrückenbindungen sind mit $-\Delta H^\circ \sim 6 \text{ kcal/mol}$ im Vergleich zu $\text{SH} \rightarrow \text{O}$, $\text{SH} \rightarrow \text{N}$ und $\text{SH} \rightarrow \text{S}$ -Brücken energetisch um ca. 2 kcal/mol^{-1} begünstigt. Die Bildung von $\text{NH} \rightarrow \text{S}$ -Brücken sollte daher in 1c und 1d im Vergleich zu $\text{SH} \rightarrow \text{N}$ -Brücken in (Dialkylamino)mercaptoboranen bevorzugt sein.



a



b

Abb.22 zeigt die möglichen H-Brückenbindungen in Aminomercaptoboranen. Die Spezies a sollte gegenüber b um etwa 3 kcal/mol^{-1} stabilisiert sein.

Die ^1H -NMR-Spektren geben jedoch wenig Hinweise auf derartige Assoziationen. Die breiten ^1H -NMR-Resonanzen der SH-Protonen von cyclischen Thioborsäuren deuten auf Austauschvorgänge hin. Brückenbildende Protonen werden naturgemäß tieffeldverschoben beobachtet. Die "anomale" Hochfeldverschiebung der SH-Protonen der Aminomercaptoborane würde sich dann aus der anomalen Tieffeldverschiebung der SH-Gruppen cyclischer Thioborsäuren erklären, d.h. der Erwartungswert der SH-Resonanz von $\text{o-C}_6\text{H}_4\text{O}_2\text{BSH}$ läge ohne Brückenbildung bei $0.5 - 0.7 \text{ ppm}$, in Aminomercaptoboranen im Bereich von $0.8 - 1.2 \text{ ppm}$ und bei cyclischen schwefelhaltigen Thioborsäuren (z.B. Metathioborsäure)

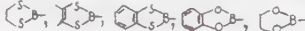
sollten SH-Signale bei ca. 1.6-2.2ppm auftreten, während in Diorganylthioborsäuren die SH-Gruppen im Bereich um $\delta^1\text{H}$ 2.5ppm absorbieren sollten.

Man kann daher allgemein voraussagen, daß Thioborsäuren, deren SH-Signale im ^1H -NMR stark von diesen erwarteten Werten abweichen- de und breite ^1H -NMR-Resonanzen zeigen, wegen dieser SH $\rightarrow$ S-Wechsel- wirkungen zu Kondensationsreaktionen neigen. Die SH-Resonanzen in den ^1H -NMR-Spektren der Mercaptoborane sind nachstehend in Tab.2 mit ihren (teilweise abgeschätzten ^{*}) ^{11}B -Werten zusammengefaßt ^{**}.

Tab.2 : ^1H -NMR- und ^{11}B -NMR-Daten von Thioborsäuren

chem.Verschiebung für SH, $\delta^1\text{H}$ in ppm $\delta^{11}\text{B}$ in ppm		
H-SH	+0.72 ²⁷⁾	
Me ₂ B-SH (1)	+2.50 ²⁷⁾	75.5
Et ₂ B-SH (2)	+2.60 ²⁷⁾	77.5 [*]
Pr ₂ B-SH (3)	+2.61 ²⁷⁾	78.0 [*]
Bu ₂ B-SH (4)	+2.60 ²⁷⁾	78.3
Ph ₂ B-SH (5)	+2.83 ²⁷⁾	-
o-C ₆ H ₄ O ₂ B-SH (6)	+1.55 breit ²⁷⁾	34.0 [*]
o-C ₆ H ₄ S ₂ B-SH (7)	+2.47 breit ²⁷⁾	60.0 [*]
(-CH ₂ S) ₂ B-SH (8)	+2.72 breit ²⁷⁾	66.0 [*]
(ⁱ PrHN)MeB-SH (9)	+1.00 ^{a, b}	41.7
(^t BuHN)MeB-SH (10)	+1.00 ^{a, b} 56)	42.0
(Me ₂ N)MeB-SH (11)	+0.93 ^a 57)	42.2
(PhMeN)MeB-SH (12)	+1.16 ^{a, b} 57)	43.8
(C ₅ H ₁₀ N)MeB-SH (13)	0.85 ^a 57)	41.0

^a Die angegebenen Werte sind Mittelwerte, da die Signallagen tempera- tur- und konzentrationsabhängig sind. ^b Die Aufspaltung aufgrund von Rotationsisomerie wurde ausgemittelt; zur Temperaturabhängig- keit der Spektren siehe 3.5

^{*} Die unbekannten $\delta^{11}\text{B}$ -Werte (^{*}) wurden aus denen der analogen -SMe-Verbindung abge- schätzt. Die der cyclischen Thioborsäuren wurden aus den von R.GOETZE⁹¹⁾ angegebe- nen relativen Verschiebungen in den Reihen  abgeschätzt

^{**} Die Massenspektren der Aminomercaptoborane werden im Zusammenhang mit den Amino- (organylthio)boranen diskutiert. IR-Spektren sind im Versuchsteil angegeben.

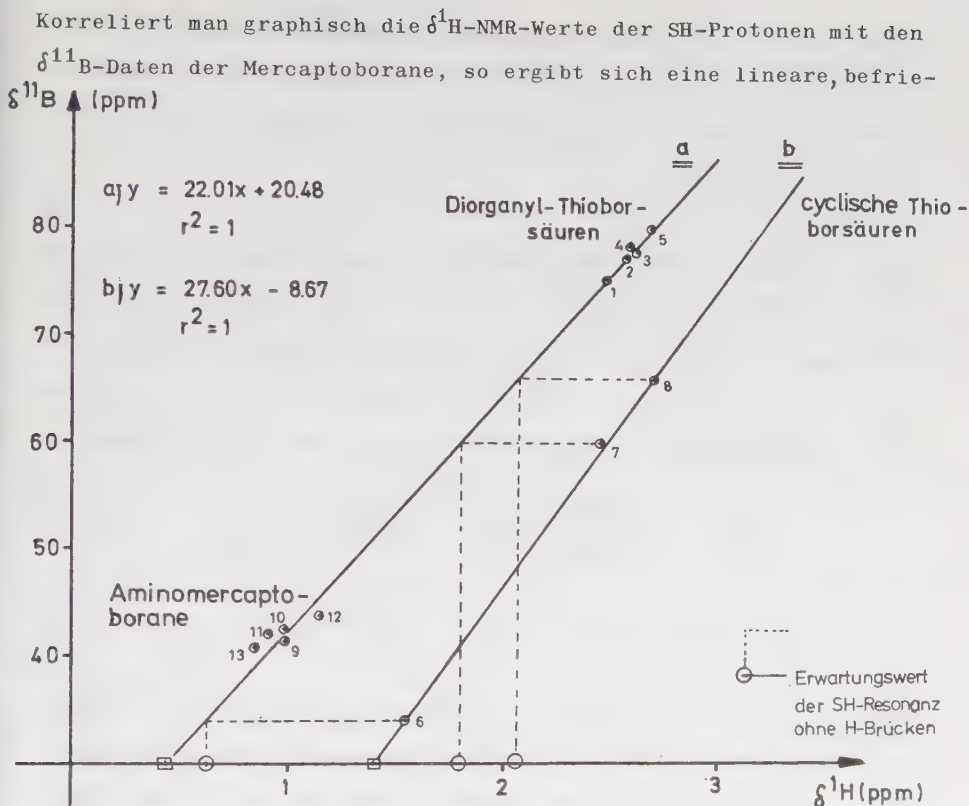


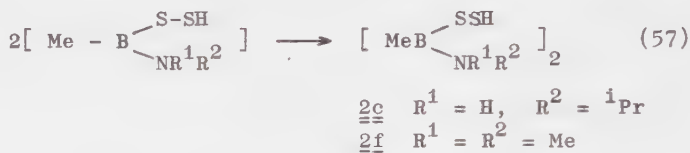
Abb.23 Korrelation der SH-Resonanz im ^1H -NMR mit $\delta^{11}\text{B}$ von S.90)
a) Mercaptoborane ohne $\text{SH} \rightarrow \text{X}$ -Brückenbindung a
b) Mercaptoborane mit $\text{SH} \rightarrow \text{X}$ -Brückenbindung b

digende Korrelation, d.h. $\delta^1\text{H}$ korreliert auch mit der π -Ladungsdichte (ausgedrückt im $\delta^{11}\text{B}$ -Wert) am jeweiligen B-Atom. Dies gilt offenbar auch dann noch, wenn starke $\text{SH} \rightarrow \text{S}$ -Wechselwirkungen auftreten, nur verschiebt sich die Protonenresonanz um einen Betrag, der wiederum von der π -Ladungsdichte am B-Atom abhängig ist. Es wäre interessant, die Korrelation an einem geeigneten Beispiel zu überprüfen. Hierfür käme z.B. die Metathioborsäure in Frage; in der Literatur sind die $\delta^1\text{H}$ -NMR-Daten der Metathioborsäure jedoch

nicht beschrieben. Als cyclische Thioborsäure sollte sie die Bedingungen der Gleichung b in der Abbildung erfüllen. Mit einem $\delta^{11}\text{B}$ -Wert von 58ppm⁹²⁾ wäre ihre SH-Protonenresonanz bei $2.38 \pm 0.1\text{ppm}$ zu erwarten.

3.4.1.1 Aminoperthioborane und Bis(aminomethylboryl)disulfan

Die beiden isolierten Aminoperthioborane 2c und 2f fallen als schwer flüchtige, weitgehend unlösliche* Pulver an. Nach ihrer Darstellungsweise (Aminolyse von 5a) sollte ihrer nicht isolierten, monomeren Form die Struktur eines Aminoperthioborans zukommen.



2c schmilzt bei 138°C (unter Zersetzung), 2f bei 158-160°C. Sublimations- ($130^\circ/10^{-3}\text{Torr}$) und Kristallisationsversuche schlugen fehl, daher ist man bei der Diskussion der Struktur dieser Dimeren auf die Interpretation unsicherer* ^{11}B -NMR-Daten sowie der MS- und IR-Spektren angewiesen. Für 2c wurde $\delta^{11}\text{B}$ zu 17ppm, für 2f 11ppm gefunden. Beide Daten belegen vierfach koordiniertes Bor. Die bandenreichen IR-Spektren zeigen als Besonderheit starke Absorptionen im Bereich der Ammoniumvalenzschwingungen zwischen 3120 und 3000 cm^{-1} und im Bereich der NH-Spreizschwingungen.

2c: 3170(sh), 3115ss, 3060ss, 1570(sh), 1560s, 1460s cm^{-1}

2f: 3120ss, 1455s, 1450s cm^{-1}

Diese Daten sprechen daher für eine Struktur, die einem Aminaddukt an eine BS-Spezies entspricht:

* Die ^{11}B -Werte wurden von frischen Reaktionsgemischen aufgenommen. Ältere reine Proben von 2c und 2f sind in CH_2Cl_2 , Et_2O , BZ, Toluol und ClBz unlöslich.

b) 2f $M^{\oplus}$ 270

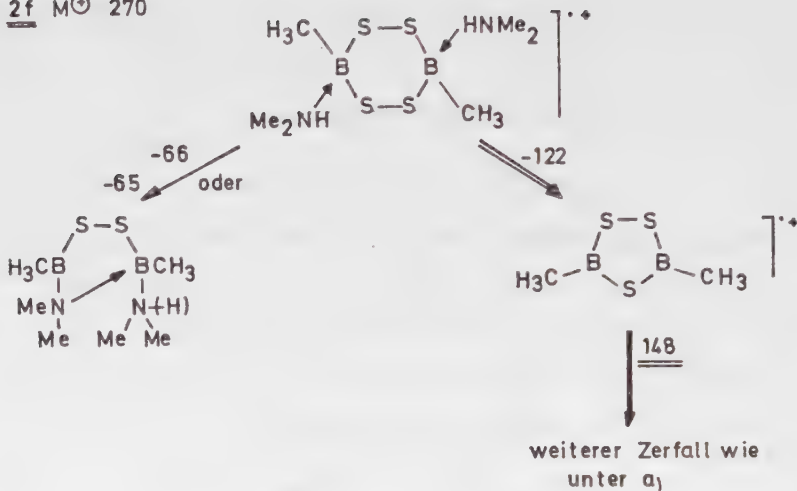
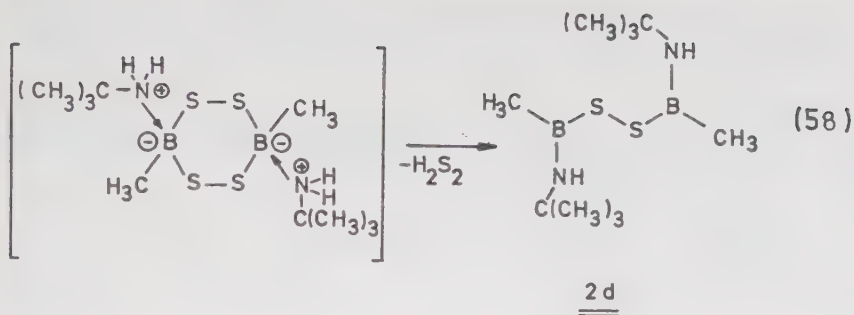


Abb.24 Die Schemata zeigen den massenspektroskopischen Abbau von 2c (a) und 2f (b) bei 70eV Ionisierungsenergie

Man erkennt, daß die Fragmentierung weitgehend gleichartig erfolgt. Daraus darf man auf große strukturelle Ähnlichkeit der beiden Verbindungen schließen. Die Hauptzerfallswege über m/e 148 ("5a") machen den "Aminadduktcharakter" der Perthioborane deutlich. Interessant ist in diesem Zusammenhang, daß bisher alle Versuche, ein B_2S_4 -Ringgerüst mit dreifach-koordiniertem Bor aufzubauen, fehlgeschlugen³⁷⁾. Möglicherweise ist dieses Ringgerüst über die dimeren Perthioborane zugänglich, z.B. wenn es gelänge, durch Einsatz starker Lewis- oder Brønsted-Säuren das Addukt-Amin abzulösen. Die Stabilisierung des B_2S_4 -Gerüsts geht offenbar bei Einsatz sterisch anspruchsvoller Amine verloren. Daraus erklärt sich die Kondensation des N-tert.-Butylderivats zu 2d bei der Aminolyse von 5a mit tert.-Butylamin (58).



Das Diboryldisulfan 2d (Smp. 38°C) kristallisiert in schönen Quadrern und ist unter vermindertem Druck unzersetzt destillierbar und sublimierbar. Den Strukturbeweis stellt neben dem ^{11}B -NMR-Spektrum ($\delta^{11}\text{B}$ 41ppm) das Massenspektrum der monomeren Verbindung:

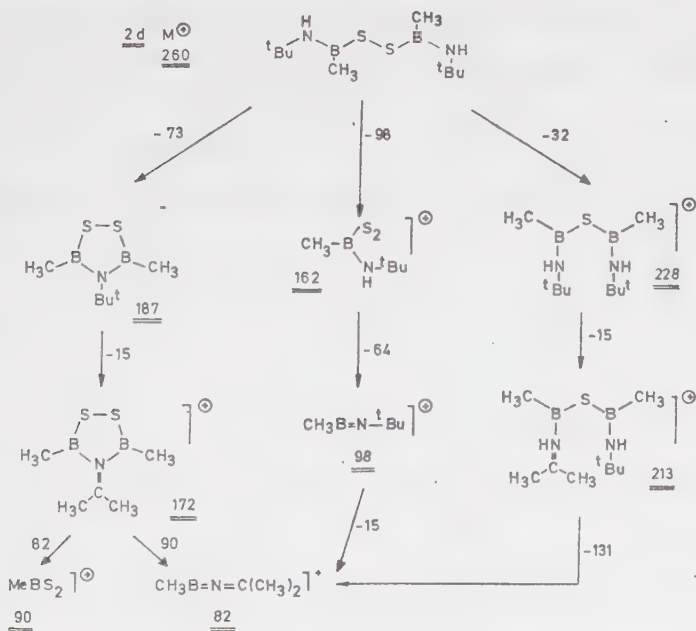


Abb. 25 Abbau von 2d im Massenspektrometer bei 70eV-Anregungsenergie

Im Protonenspektrum von 2d findet man drei Signale bei $\delta^1\text{H}$ 4.8ppm (1), 1.23ppm(9), 0.63ppm(3) für die NH-, N^tBu- und BMe-Protonen.

3.4.2 Amino(organylthio)borane; Verbindungen des Typs R-B(SMe)NHR'

<u>1i</u>	R=Me ,	R'=Me
<u>1k</u>	R=Me ,	R'= ⁱ Pr
<u>1l</u>	R=Me ,	R'= ^t Bu
<u>1v</u>	R= ^t Bu,	R'=Et
<u>1w</u>	R= ^t Bu,	R'= ⁱ Pr
<u>1x</u>	R= ^t Bu,	R'= ^t Bu

Die Aminorganylthioborane 1i-1l und 1v-1x sind farblose, leichtbewegliche Flüssigkeiten, hydrolyseempfindlich, und daher immer vom Geruch des Methylthiols begleitet. Ihr chemisches Verhalten ist durch ihre beiden reaktiven Zentren BS und NH charakterisiert. Als Zwischenprodukte der Borazinsynthese nach MIKHAILOV⁽⁶¹⁾ sind sie labil⁽¹²⁾, wenn die Organylgruppen an B und N klein sind^(61b). Große Reste, besonders an N, stabilisieren diese Verbindungen; 1k, 1l und 1x lassen sich daher im Vakuum unzersetzt destillieren.

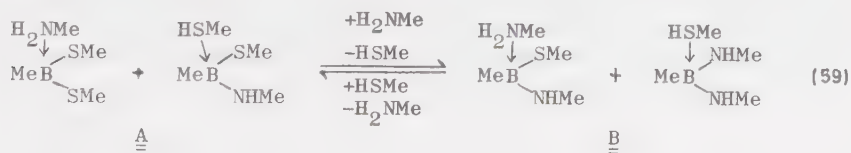
Während der Versuch, das zu 1i analoge Aminomercaptoboran 1a spektroskopisch nachzuweisen, mißlang⁽⁵⁷⁾, schien aufgrund der allgemein höheren Stabilität der Thioester⁽²⁷⁾ der Versuch lohnend, 1i nachzuweisen und, wenn möglich, zu isolieren.

3.4.2.1 Methyl(alkylamino)(methylthio)boran

Kondensiert man zu einer etherischen Lösung von Bis(methylthio)methylboran die stöchiometrische Menge Methylamin (1:1), so bildet sich augenblicklich ein weißer Niederschlag, der bis -15°C unverändert bleibt. Nach Abtrennen alles Flüchtigen zeigt das Pro-

tonenspektrum des auf RT gebrachten und in CH_2Cl_2 aufgenommenen Produkts im wesentlichen drei Signale $\delta^1\text{H}$ 0.47(1), 1.98(1)ppm und 2.67(1)ppm, die 1i zugeordnet werden können. Nach Zufügen von 10ml Ether fällt bei RT neuerlich ein Niederschlag an. Man zieht wiederum alles Flüchtige ab (I) und schlämmt das Festprodukt (II) in CH_2Cl_2 auf. Die Aufschlammung (II) zeigt im ^1H -NMR Signale bei $\delta^1\text{H}$ 0.46(1) und 2.84(1)ppm, die die Bildung von Hexamethylborazin (20%) anzeigen¹²⁾ und einer weiteren Substanz mit $\delta^1\text{H}$ 0.27(1), 1.92(2) und 2.65(2)ppm (80%). Das ^{11}B -NMR-Spektrum zeigt Resonanzen bei $\delta^{11}\text{B}$ 36ppm (20%) (Borazin) und 27.2ppm (80%) für den Hauptbestandteil. Dieser könnte einem lockeren Addukt von Methylmercaptan an $\text{MeB}(\text{SMe})_2$ oder $\text{MeB}(\text{SMe})\text{NHMe}$ entsprechen. Die Zuordnung ist jedoch unsicher.

Die Spektren des flüchtigen Bestandteils (I) zeigen direkt nach der Abtrennung im ^{11}B -NMR-Spektrum zwei Signale im Verhältnis 1:2 bei $\delta^{11}\text{B}$ 44.3ppm (1i) und 14.6ppm. Das intensivere Signal bei 14.6ppm zeigt das Vorliegen tetrakoordinierten Bors an. Welcher Art die Verbindung, die diesem Signal zuzuordnen ist, sein kann, zeigt das Protonenspektrum der Probe: Neben einer geringen Menge Hexamethylborazin (<12%) ($\delta^1\text{H}$ 0.46(1) und 2.87(1)ppm¹²⁾) finden sich Signale bei $\delta^1\text{H}$ 2.68(1.7) (NMe), 1.92(1.14) (SMe), 0.42(0.5) breit (BMe von A) und 0.30(0.5)breit ppm (BMe von B). Dies kann folgendermaßen interpretiert werden: Der Überschuß an Amino- und Mercaptogruppen verlangt die Anwesenheit von Addukten (z.B. der Art A und B), die ein Verhältnis NMe- : BMe-Protonen sowie SMe- : BMe-Protonen >1 erklären:



Zwischen A und B findet wahrscheinlich ein schneller Austausch statt, da sowohl die SMe- als auch die NMe-Resonanzen sehr scharf sind. Die BMe-Gruppen sind jedoch zu zwei verschiedenen, recht breiten Signalen aufgespalten. Die Signalbreite sollte auf unaufgelöste HCB-Kopplungen zurückzuführen sein. Aus den gefundenen Signalintensitäten muß man ein Verhältnis von A:B = 1:1.5 annehmen. Das ^{11}B -NMR-Signal von $\delta^{11}\text{B}$ 14.6 entspräche dann einem Austauschsignal zwischen A und B. Untersucht man die Probe nach einer Woche erneut, so zeigt das Protonenspektrum einen erhöhten Borazinanteil (ca. 40% bezogen auf vorhandenes BMe) und im ^{11}B -NMR ist ein neues, jedoch sehr breites Signal bei 36ppm zu beobachten, das ebenfalls auf Borazin ¹²⁾ hinweist. Gleichzeitig verringert sich die Intensität des Signals bei 44.3ppm, während das "Austauschsignal" auf 15.5ppm "tieffeld"-wandert und an Intensität verliert (vgl. Abb.26). Erstaunlich ist die relativ geringe Borazinbildung innerhalb der Meßzeit von 10 Tagen trotz Anwesenheit von Methylmercaptan, das derartige Kondensationsreaktionen katalysiert^{12,24,61)*}.

Im Gegensatz zur Darstellung von 1i bereitet die Synthese der Thio-borane 1k und 1l keine größere Schwierigkeit (Versuche 40,41). Es sei aber erwähnt, daß die Aminolyse von Bis(methylthio)methylboran zur Darstellung von Bis(tert.-butylamino)methylboran nur sehr schlechte Ausbeuten im Falle einer 1:2 Umsetzung ($\text{MeB}(\text{SMe})_2$: Amin) liefert⁵³⁾. Wenn man jedoch das Zwischenprodukt, das Amino(organylthio)boran, isoliert und dann weiter aminolysiert, wird das $\text{MeB}(\text{NH}^t\text{Bu})_2$ in >90 proz. Ausbeute zugänglich.

Die NMR-Spektren von 1k und 1l werden unter 3.4.5.1 besprochen.

* Um das Aminomethylthioboran 1i in Substanz zu fassen und damit sein Verhalten untersuchen zu können, wäre sicher der Versuch der Darstellung durch Komproportionierung von $\text{MeB}(\text{SMe})_2$ mit $\text{MeB}(\text{NHMe})_2$ lohnend. Dabei sollte auf Mercaptanfreiheit des verwendeten $\text{MeB}(\text{SMe})_2$ geachtet werden.

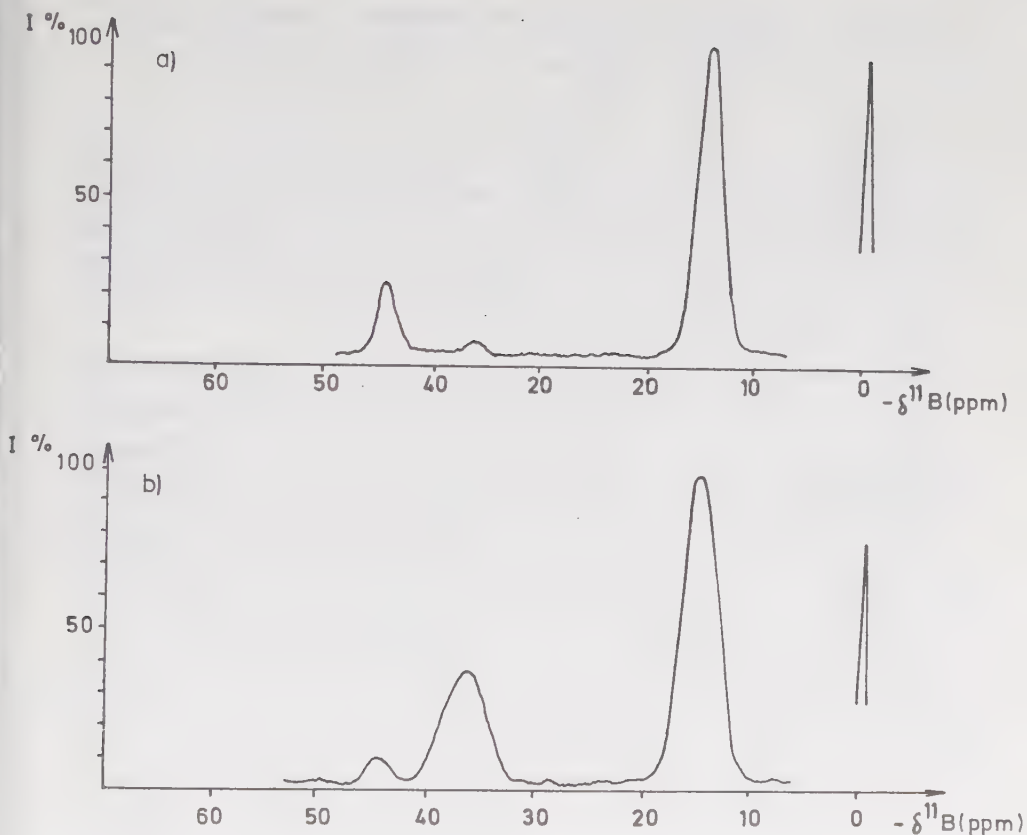


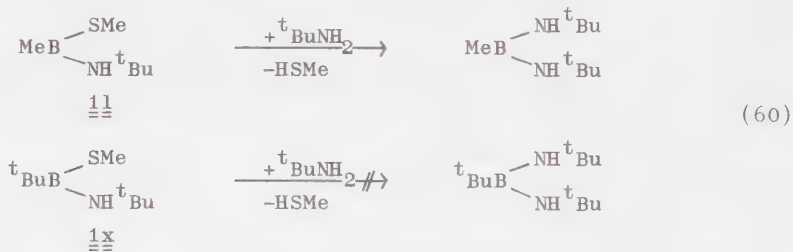
Abb.26 zeigt die ^{11}B -NMR Spektren des flüchtigen Anteils I der Aminolyse von $\text{MeB}(\text{SMe})_2$ mit H_2NMe nach 1h (a) und 7d (b)

3.4.2.2 t Butyl(alkylamino)(methylthio)borane

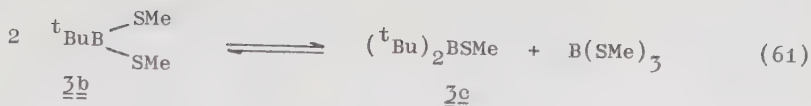
Um den stabilisierenden Einfluß sperriger B-Alkylgruppen in Aminothioboranen kennenzulernen, wurde versucht, tert.-Butylborderivate darzustellen. Dazu mußte zunächst eine Methode zur Darstellung von (tert.-Butyl)bis(methylthio)boran gefunden werden

(siehe Kap.5), da bisher nur ein Bis(butylthio)(tert.-butyl)boran literaturbekannt war⁹⁴). Aufgrund der Erfahrung, daß die Synthese von 3,5-Di(tert.-butyl)-1,2,4,3,5-trithiadiborolan 5c aus der Borverbindung 5b und tert.-Butyllithium ohne die übliche Isomerisierung der tert.-Butylgruppierung zum Isobutylrest stattfindet³¹) (siehe 2.3, vgl.5), setzten wir B(SMe)₃ mit Li^tBu im Molverhältnis 1:1 um³¹) und konnten so das Bis(methylthio)tert.-butylboran 3b in 30 proz. Ausbeute isolieren (Versuch 50).

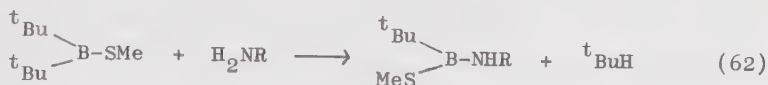
Die Aminolyse von 3b mit tert.-Butylamin liefert in glatter Reaktion das entsprechende Amino(methylthio)boran 1x. Dieses reagiert überraschend selbst bei Aminüberschuß und unter Rückfluß nicht zum Bisaminoboran (Versuch 45). Und selbst bei 160°C, dem Siedepunkt von 1x, erfolgt keine Eigenkondensation. Dies ist ein deutlicher Beleg für starke sterische Hinderung am B-Atom, da das Methylboran MeB(SMe)(NH^tBu) bereits unter wesentlich milderen Bedingungen zum Bisamid MeB(NH^tBu)₂ abreagiert (60).



Eine völlig veränderte Reaktionsweise kommt bei der Aminolyse von Bis(methylthio)tert.-butylboran mit ⁱPropylamin und Ethylamin zum Tragen. Beide Aminolysen führen zu einer Reihe von Nebenprodukten, unter anderem zu B(SMe)₃ und seinen Aminolyse-Folgeprodukten (RHN)B(SMe)₂. Das Auftreten von Tris(methylthio)boran deutet auf eine Substituentenaustauschreaktion hin (61).



(die Ausgangsverbindung war völlig B(SMe)_3 -frei). Allerdings fällt auf, daß in den ^1H -NMR-Spektren jeweils zu geringe Konzentrationen an $^t\text{Butyl}$ -Protonen gefunden werden. Wir interpretieren dies als Folge einer Nebenreaktion gemäß (62),



wobei unterstellt ist, daß das entstandene Isobutan unerkant mit dem Lösungsmittel aus dem Reaktionsgemisch entfernt wurde. Die ^{11}B -NMR-Spektren der Reaktionslösungen zeigten nach Beendigung der Reaktion jeweils vier Signale im Verhältnis 1.5:4:3:1.5 bei $\delta^{11}\text{B} \sim 60.5$ (B(SMe)_3), ~ 44.8 ($\underline{\underline{\text{1v}}}$, $\underline{\underline{\text{1w}}}$), 42.0 (RHNB(SMe)_2) und $\sim 31\text{ppm}$ ($(\text{HNR})_2\text{B}^t\text{Bu}$ bzw. $(\text{HNR})_2\text{B(SMe)}$). Diese Zuordnung wird durch die Massenspektren der Reaktionsgemische unterstrichen, in denen die Molekülen der angeführten Molekülarten aufgefunden wurden.

Die Zugabe von weiterem Amin führt zu einem starken Anwachsen der Resonanzen bei hohem Feld ($\delta^{11}\text{B}$ 32ppm), d.h. weiterer CH_3SH -Entwicklung.

Während die ^{11}B -NMR-Spektren der Reaktionsgemische keine deutliche Temperaturabhängigkeit zeigen, sind die Protonenspektren sehr stark abhängig von der Meßtemperatur. Dies sei am Beispiel der Ethylaminolyse aufgezeigt:

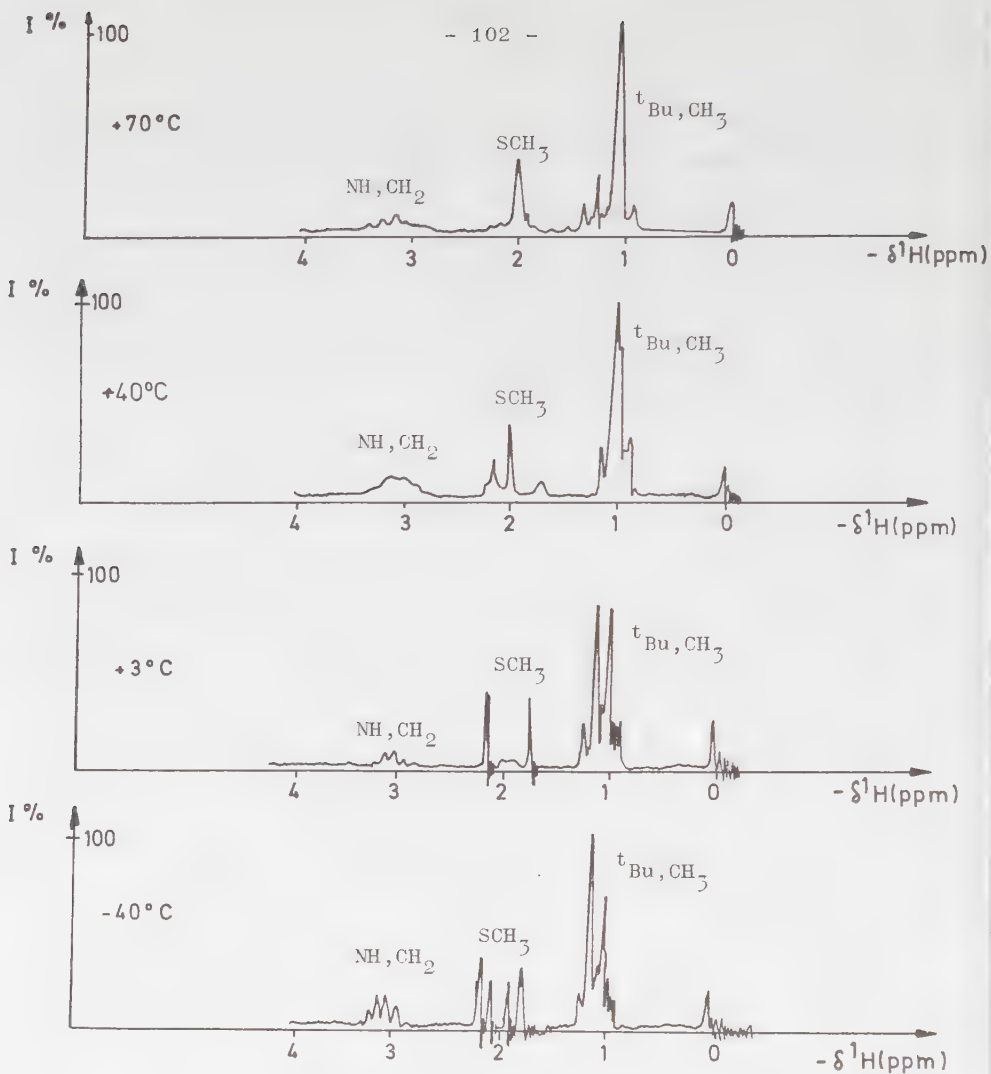
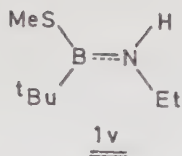
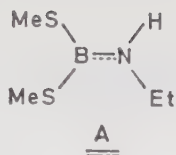


Abb.27 Spektren des Aminolysegemisches von $t\text{BuB}(\text{SMe})_2$ mit H_2NET im Molverhältnis 1:1 in Abhängigkeit von der Meßtemperatur

Am besten ist das Verhalten der SMe -Protonen zu analysieren. Nach dem ^{11}B -NMR-Spektrum und dem Massenspektrum sind zwei, jeweils rotationsgehinderte Spezies zu erwarten:



und



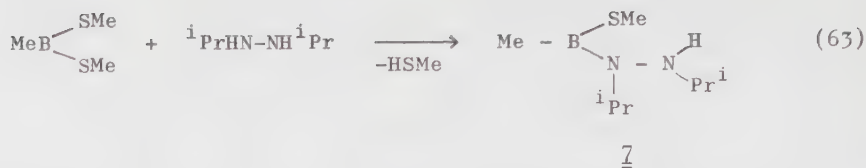
Entsprechend dieser Erwartung und in Übereinstimmung mit der Intensitätsverteilung im ^{11}B -NMR-Spektrum, finden sich 2x2 SMe-Resonanzsignale im ^1H -NMR-Spektrum, wobei die inneren Signale (siehe Abb.27) dem Aminodithioboran A zugeordnet werden können. Die paarweise Zuordnung ergibt sich zwanglos aus der Temperaturabhängigkeit der Aufspaltung. Rotationsbarrieren aus den erhaltenen relativen chemischen Verschiebungen und den Koaleszenztemperaturen in diesem Fall abzuschätzen, scheint problematisch, da die Koaleszenz aller vier Signale zu einem, etwas verbreiterten Singulett auf zusätzliche Austauschvorgänge hinweist.

Es bleibt aber festzuhalten, daß eine grobe Abschätzung der Barrieren für A eine deutlich niedrigere Rotationsschwelle (Differenz ca. 3kcal/mol^{-1}) erwarten läßt als für 1v. Dies sollte weitgehend auf sterische Hinderung der Rotation in 1v zurückgeführt werden können.

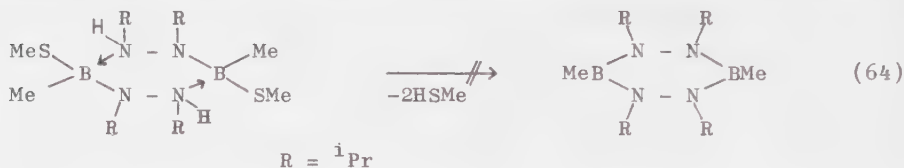
Die Reindarstellung der Aminoorganylthioborane 1v und 1w durch Destillation gelang aufgrund der sehr geringen Siedepunktsdifferenzen der jeweiligen Produkte tBuB(SMe)NHR und $(\text{SMe})_2\text{BNHR}$ nicht.

3.4.3 N,N'-Di(isopropyl)hydrazinomethylthiomethylboran 7, ein β -funktionelles Monohydrazinoboran

Die Umsetzung von Bis(methylthio)methylboran mit N,N'-Diisopropylhydrazin im Molverhältnis 1:1 liefert in glatter Reaktion das Monohydrozinoboran 7 (63).



Diese Reaktion entspricht dem ersten Schritt der Kondensation zu Tetrazadiborinen^{12,24)}. D.NÖLLE¹²⁾ untersuchte diese Hydrazinolysen sehr ausführlich und sagte für 7-analoge Spezies geringe Stabilität und hohe Dimerisationsneigung voraus. Die Einführung großer Reste am Hydrazin stabilisiert 7 jedoch so stark, daß die Verbindung Erhitzen auf 350°C unzersetzt übersteht. Im ¹¹B-NMR-Spektrum wird kein Hinweis auf eine Dimerisation gemäß (64) bzw. Kondensation zum Te-



trazadiborin gefunden, ein weiterer Beleg dafür, daß die Dimerisation bzw. Assoziation die notwendige Vorstufe zur Kondensation darstellt.

$\delta^{11}\text{B}$ 45.8ppm und m/e 188 beweisen den monomeren Charakter von 7. Die Protonen-NMR-Daten lassen bei RT keine Rotationshinderung um die BN-Bindung erkennen (spektroskop.Daten siehe Tab.3, S.105).

3.4.4 NMR-Untersuchung der Aminomercaptoborane und ihrer Thio-Ester

Bei Monoaminoboranen RXBNR'_2 liegt gehinderte Rotation um die BN-Bindung vor (siehe 3.5). Die Aminomercaptoborane zählen zu dieser Verbindungs-kategorie. Ihre NMR-Daten enthält Tabelle 3. Die an-

Tab. 3 NMR-Daten von Verbindungen des Typs $R-B-N \begin{smallmatrix} SR' \\ R'' \end{smallmatrix}$

Verb.	Nr.	R	R'	R''	R	R'	R''	$\delta^1H(ppm)$	R'	R''	LM	$\delta^{11}B$ (ppm)	Bemerkung
<u>1b</u>	<u>1b</u>	Me	H	H	Et	-	-	3.44 q	-	-	C	42.2	Signale von R'' u. R' überlagert
<u>1c</u>	<u>1c</u>	Me	H	H	ⁱ Pr	0.46	0.9	4.03	3.35 sept	1.11 d	A	41.7	
<u>1d</u>	<u>1d</u>	Me	H	H	^t Bu	0.47	0.91	4.17	1.26	-	A	42.0	
<u>1e</u>	<u>1e</u>	Me	H	Me	Me	0.55	0.95	2.73	2.73	-	A	42.2	57)
<u>1g</u>	<u>1g</u>	Me	H	Me	Ph	0.54	1.15	3.12	7.17	-	A	43.8	57)
<u>1h</u>	<u>1h</u>	Me	H	(CH ₂) ₅	-	0.52	0.82	3.12 _{2dH}	1.52 _{2dH}	-	C	41.0	57)
<u>1t</u>	<u>1t</u>	^t Bu	H	H	^t Bu	0.91	-	-	1.98	-	A	44.5	57)
<u>1l</u>	<u>1l</u>	Me	Me	H	Me	0.47	1.98	-	2.67	-	A	44.5	57) Werte unsicher, siehe text 2.4.2
<u>1m</u>	<u>1m</u>	Me	Me	H	ⁱ Pr	0.43	1.93	-	3.43 sept	1.06 d	-	42.8	57)
<u>1n</u>	<u>1n</u>	Me	Me	H	^t Bu	0.47	1.92	4.0	1.27	-	A	43.4	
<u>1v</u>	<u>1v</u>	^t Bu	Me	H	Et	1.17	2.05	3.58	3.15 q	1.32 t	B	44.8	Werte unsicher, siehe 2.4.2.2
<u>1w</u>	<u>1w</u>	^t Bu	Me	H	ⁱ Pr	1.12	2.02	3.54	3.45 sept	1.07 d	B	44.1	Werte unsicher, siehe 2.4.2.2
<u>1x</u>	<u>1x</u>	^t Bu	Me	H	^t Bu	0.99	2.50	4.18	1.30	-	A	43.7	
<u>2d</u>	<u>2d</u>	Me	-	H	^t Bu	0.60	-	4.83	1.26	-	A	40.7	
<u>z</u>	<u>z</u>	Me	Me	ⁱ Pr	NH ⁱ Pr	0.50	1.92	3.70 sept	3.25 sept	0.91 d	A	45.8	

LM: A = CH₂Cl₂
B = ClPh
C = Et₂O

gegebenen Werte stammen ausnahmslos aus Hochtemperatur-NMR-Spektren, d.h. die Meßtemperatur lag oberhalb der jeweiligen Koaleszenztemperatur.

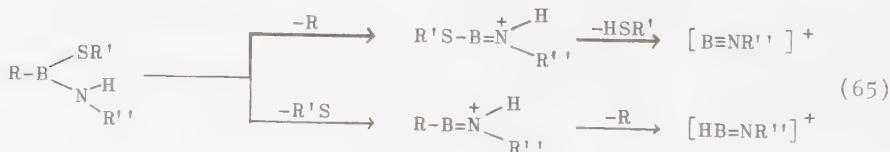
Im Gegensatz zu den SH-Protonenresonanzen lassen sich jene anderer borständiger Reste nicht sinnvoll mit den $\delta^{11}\text{B}$ -Werten korrelieren. Die Protonenspektren der Aminomercaptoborane zeigen keinen signifikanten Gang bei Änderung der Reste an N und B.

Die ^{11}B -chemischen Verschiebungen der Aminomercaptoborane und ihrer Organylthioderivate unterscheiden sich insgesamt sehr wenig. Da das Strukturgerüst gleich ist, darf man auch analoge Bindungsverhältnisse erwarten. So liegen die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte bei $42 \pm 1\text{ppm}$ und damit die Abweichungen der $\delta^{11}\text{B}$ -Werte innerhalb der Meßgenauigkeit. ^tButyl-Substitution am Bor bewirkt eine Tieffeldverschiebung um ca. 2ppm, gleiche Substitution am N bewirkt keinen signifikanten Effekt.

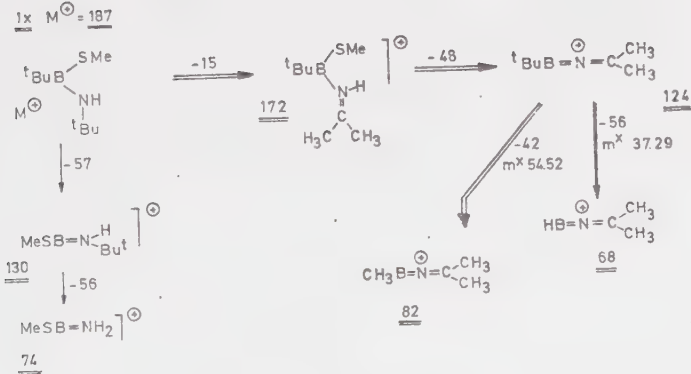
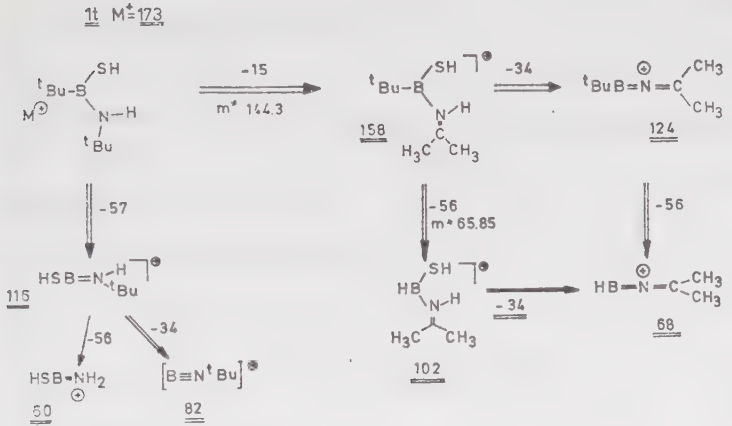
3.4.5 Massenspektren der Amino(organyl)mercaptoborane

Das Fragmentierungsverhalten der Aminomercaptoborane prägen die B- und N-Substituenten. Die Molekülionen treten meist in geringer Intensität auf und sind selbst bei 15eV-Spektren nie Basispeaks.

Erwartungsgemäß findet bevorzugt H_2S und HSR-Eliminierung statt, insbesondere im zweiten Ionisierungsschritt. Ein vereinfachtes Zerfallsschema zeigt (65)



Der Einfluß des Alkylrests am Schwefel ist gering, wie ein Vergleich der Fragmentierung von $t\text{BuB}(\text{SH})\text{NH}Bu^t$ mit $t\text{BuB}(\text{SMe})\text{NH}Bu^t$ 1x zeigt:



Dialkylaminomercaptoborane und ihre Thioester zeigen den jeweils zweiten Schritt in Gleichung (65) nicht mehr. Man findet neben dem Molekülion jeweils als Basispeak die Signale von $(M-SH)^+$ und $(M-SCH_3)^+$. Nur untergeordnet tritt Alkylabspaltung am B-Atom auf. B-N-Bindungsspaltung wird kaum beobachtet. Dies entspricht den Bindungsstärken der am Boranaufbau beteiligten Gruppen.

3.5. Untersuchung der Rotationsisomerie von Aminomercapto- boranen mit Hilfe der dNMR-Methode

In Monoaminoboranen, zu denen auch die hier angesprochenen Verbindungen zählen, liegt der Stickstoff sp^2 -hybridisiert vor. Das besetzte p_z -Orbital am N-Atom steht in Wechselwirkung mit dem p_z -Orbital des Bors: Es resultiert eine π -Bindung. Daher sind Aminoborane isostrukturell und isoelektronisch mit Ethylenderivaten und zeigen eine substituentenabhängige gehinderte Rotation um die BN-Bindung⁸³⁻⁸⁹).



Dies führt zu einer Aufspaltung der NMR-Signale, da die Reste (A - D) von cis- bzw. trans-Rotameren (Isomeren) magnetisch nicht mehr äquivalent sind. Aminoborane, die durch Ungleichheit aller Reste (A - D) keine Molekülsymmetrie besitzen, sollten nicht nur eine Aufspaltung der Protonenresonanzen der Reste (A - D), sondern auch unterschiedliche ^{11}B - und ^{14}N -Signale für cis- und trans-Rotamere zeigen¹²). Dies konnte jedoch bisher nicht beobachtet werden. Vermutlich sind die Halbwertsbreiten der ^{11}B - und ^{14}N -Kernresonanzsignale zu groß, so daß eine Beobachtung getrennter Signale (noch)

nicht möglich ist¹²⁾. Mit Hilfe der dNMR-Spektroskopie kann man a) elektronische Einflüsse auf die BN-Bindung durch Variation der Reste (A - D) studieren⁹⁵⁾, b) sterische Wechselwirkungen und ihre Auswirkungen auf die Stärke der BN-Bindung untersuchen^{85,88)} und c) den Einfluß von Lösungsmitteln auf die BN-Rotationsschwellen von Aminoboranen bestimmen.

Die Einführung eines zweiten Aminrests führt zur Konkurrenz der rückbindenden Stickstofforbitale zum leeren p_z -Orbital des Bors, was sich durch Absenkung der freien Aktivierungsenthalpie für die Rotation um die BN-Bindung in Bis(amino)boranen zu erkennen gibt. So liegen die Rotationsbarrieren von Monoaminoboranen üblicherweise im Bereich von 14-20 kcal/mol^{86,87,95)}, während Bisaminoborane $\Delta G^\ddagger$ -Werte von ca. 10 kcal/mol und darunter aufweisen. Diese Tatsache ermöglicht auch das Studium konkurrierender π -Wechselwirkung in Boranen des Typs



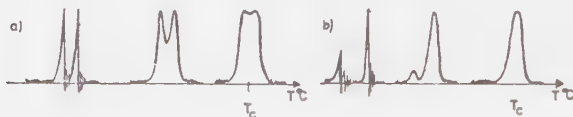
mit A = OR, SR, PR_2 bzw. in Diborylaminen und Hydrazinoboranen³⁹⁾. Schwierigkeiten bereitet dabei die Abschätzung des sterisch-bedingten Anteils an $\Delta G^\ddagger$ ⁹⁵⁾. So wird die Rotationsschwelle von Dimethylamino(phenyl)methylboran PhMeBNMe_2 ($\Delta G^\ddagger = 19$ kcal/mol) durch Ersatz des Methylrests am Bor gegen die ^tButylgruppe auf $\Delta G^\ddagger = 10$ kcal/mol abgesenkt. Dies wird mit nichtplanarer Molekülsymmetrie als Folge starker sterischer Wechselwirkung der ^tButylgruppierung mit der NMe-Gruppe begründet⁸⁹⁾.

Interpretationsschwierigkeiten ergeben sich durch mögliche intermolekulare Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen^{95,97)} der Borane u.a. mit Donor-Lösungsmitteln. Zur Ausschaltung der früher als zusätzliche Fehlerquelle bei der Bestimmung von $\Delta G^\ddagger$ -Werten wirkenden un-

gleichen Population zweier Rotamere⁹⁸⁾, entwickelte BINSCH⁹⁹⁾ eine Linienformanalyse, SHANAN-ATIDI und BAR-ELI¹⁰⁰⁾ fanden eine, für aufgespaltene Singulettts abgeleitete Näherungsformel, die von KLEINPETER et al.¹⁰¹⁾ auch auf Triplettts und Quartettts mit Erfolg angewendet wurde.

Die Einflüsse durch Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen im Fall der Amino(organylthio)borane sollten die $\Delta G^\ddagger$ -Werte um maximal 1-2 kcal/mol verfälschen⁹⁵⁾. Trotzdem ist den hier angegebenen Werten eine Fehlergrenze von ± 3 kcal/mol zuzuordnen, da die Messungen der temperaturabhängigen Spektren an Reinsubstanzen (ohne Lösungsmittel) vorgenommen wurden*.

Die Auswertung erfolgte nach der Gleichung von SHANAN-ATIDI und BAR-ELI¹⁰⁰⁾, wozu bemerkt werden muß, daß das Koaleszenz-Kriterium für gleichbesetzte "Dublettts" (a), das Auffüllen des "Tals" zwischen Peaks, im Fall ungleichbesetzter "Dublettts" nicht gilt, da hierbei das kleinere Signal bei T_c vollständig verschwindet (b).

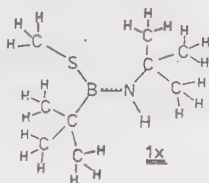


Als Koaleszenzkriterium kann auch die chemische Verschiebung herangezogen werden. Die aufgespaltenen Signale wandern bei Koaleszenzbedingungen zu ihrem gemeinsamen Schwerpunkt. Dieser läßt sich bei Nichtaustausch durch Integration (die zur Populationsbestimmung sowieso durchgeführt werden muß) und Umrechnung auf $\Delta \nu$, berechnen. Dies ist von besonderer Bedeutung, wenn Signalüberlagerungen auftreten, die die direkte Beobachtung von T_c nicht erlauben. Man kann jedoch auch durch graphische Extrapolation der relativen Verschie-

* Da der Meßbereich von -65°C bis $+160^\circ\text{C}$ nicht von einem Lösungsmittel abgedeckt werden kann, schien ein Verzicht darauf vorteilhafter, als der sonst notwendige Wechsel des Lösungsmittels.

bung in einer $T/\Delta v$ Korrelation die Koaleszenztemperatur bestimmen. Tabelle 4 enthält die zur Berechnung von $\Delta G^\ddagger$ notwendigen Daten Δv_∞ , ΔP^* und die Koaleszenztemperaturen der untersuchten Aminoborane. Drei Dinge fallen beim Vergleich der hier erhaltenen Daten mit Literaturwerten besonders auf:

1. Es kann nicht bestätigt werden, daß eine starke sterische Wechselwirkung die Rotationsschwellen notwendigerweise energetisch absenkt⁸⁹⁾. Das sterisch anspruchsvolle 1x zeigt im gesamten Meßbe-



reich von -65°C bis $+160^\circ\text{C}$ keine Rotation und stellt somit das erste Aminoboran dar, von dem nur ein Rotamerer (wie ein einfaches Modell zeigt, ist die trans-Form wesentlich spannungsfreier) existiert. Das Aminoboran $(^t\text{Bu})_2\text{BNHMe}$ (siehe 5 und Zit.112) zeigt eine extrem hohe Rotationsbarriere ($\Delta G^\ddagger = 23.3 \text{ kcal/mol}$) und die Barrieren der Aminomercaptoborane 1c, 1k, 1d und 1l lassen ebenfalls nicht auf eine Absenkung der Rotationsschwelle schließen.

2. Aminomercaptoborane besitzen im Vergleich mit ihren Thioestern leicht erhöhte Rotationsbarrieren. Dies kann als Hinweis auf eine verstärkte BN- γ -Wechselwirkung aufgefaßt werden, die durch den relativ stärkeren Elektronenabzug vom Bor durch die SH-Gruppe, verglichen mit der SCH_3 -Gruppe, bedingt sein könnte. Die ^{11}B -NMR-Daten dieser Verbindungen (Siehe Tab.3) stützen diese Vorstellung.

* $\Delta P = \frac{\text{Population von A} - \text{Population B}}{\text{Population von A} + \text{Population B}}$

Tab. 4

Verbindung	$\nu_{\max}$	in Hz bei T in °C			$T_{\text{Koaleszenz}}$ in °C			ΔP^*	$\Delta G^\ddagger$ (kcal/mol)	
		B-R ^{a)}	S-R' ^{b)}	NR ² R ³ ^{c)}	τ	B-R ^{a)}	S-R ^{b)}	NR ^{c)} ₂		
MeB(SH)NMe ₂	<u>1f</u>	—	—	0.5	30	—	—	—	c) 0	16 *
MeB(SH)NH ¹ Pr	<u>1c</u>	25	6	1	-40	56	—	—	a) 0.63	19.2
MeB(SMe)NH ¹ Pr	<u>1k</u>	—	6	4	30	—	55	—	b) 0.03	17 *
MeB(SH)NH ^t Bu	<u>1d</u>	12	5.5	1.5	-60	88	88	62	a) 0.44	19.7
MeB(SMe)NH ^t Bu	<u>1l</u>	9	8	—	-30	58	60	—	a) 0.18	17.7
MeB(SH)NMePh	<u>1g</u>	17	15	4.5 (Me)	-11	28	28	2.5	a) 0.15	15.5
MeB(SH)N(CH ₂) ₅	<u>1h</u>	5	8	—	2	—	—	—	—	—
^t BuB(SMe)NH ^t Bu	<u>1x</u>	0	0	0	-65	—	160	—	0	—
(^t Bu) ₂ BNHMe	<u>15</u>	9	—	—	30	133	—	—	a) 0	23.3

* weitere Meßdaten fehlen

Ein Hinweis auf eine Erniedrigung der Rotationsschwelle durch konkurrierende BS/BN- π -Wechselwirkung kann aus den angegebenen Daten nicht abgeleitet werden.

Abschließend sei auf die Anomalie des Verbindungspaares 1d/1l hingewiesen. Während die Protonenspektren das erwartete Bild aufweisen, findet man im ¹¹B-NMR-Spektrum von 1d eine deutlich ausgepräg-

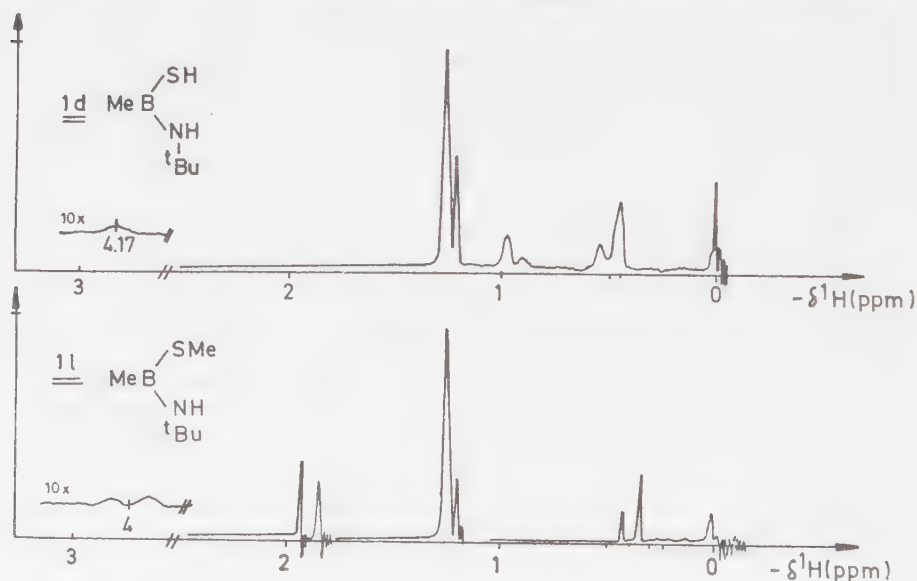


Abb. 28 20°C-¹H-NMR-Spektren der Aminomercaptoborane 1d und 1l

te Schulter, die bei einer Temperatur ($\sim 80^{\circ}\text{C}$) nahe der Protonen-koaleszenztemperatur von 98°C für die B-CH_3 -Gruppierung in 1d verschwindet (vergl. S.112). D.NÖLLE hat auf Grund einer Symmetriebetrachtung die Aufspaltung der ^{11}B -NMR- und ^{14}N -NMR-Signale in Verbindungen des Typs $\text{XX'B} = \text{NYY'}$ vorausgesagt^[21] (siehe Seite 108). Das Aminomercaptoboran 1d stellt die bisher einzige Verbindung dar, in welcher für die jeweiligen Rotameren auch jeweils ein Signal im ^{11}B -NMR-Spektrum aufgefunden wird. Der Befund, daß das zugehörige

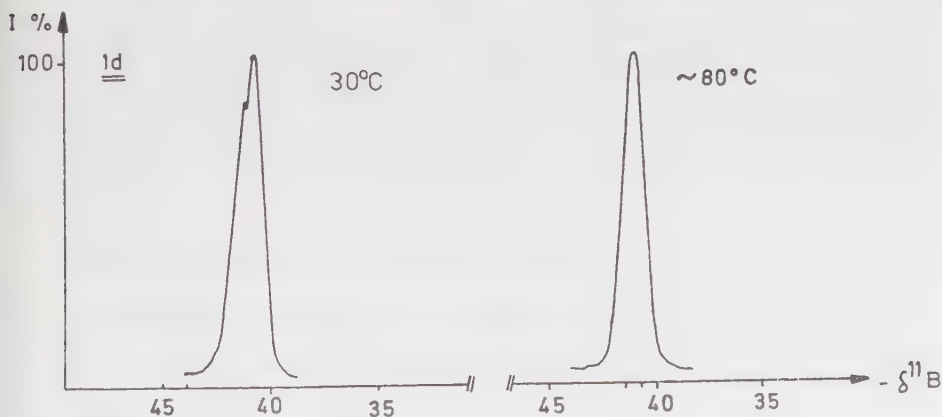


Abb. ^{11}B -NMR-Spektrum von 1d bei 30°C und 80°C (Koaleszenztemperatur)

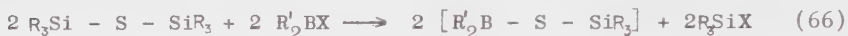
Methylthio-derivat 1l dieses Verhalten nicht zeigt, läßt sich sowohl auf eine geringere Energiedifferenz zwischen seinen beiden Rotameren, als auch auf eine Schwächung der $\text{BN-}\pi$ -Wechselwirkung, die sich auch im $\delta^{11}\text{B}$ -Wert zeigt, zurückführen.

Die Möglichkeit der intermolekularen Stabilisierung eines der Rotameren von 1d durch Wasserstoffbrückenbindungen als Ursache für die verschiedenen ^{11}B -NMR-Resonanzen schließt die scharfe NH -Absorption und schwache SH -Bande im IR-Spektrum weitgehend aus.

4 Bor-Silicium-Schwefel-Heterocyclen

4.1 Einleitung

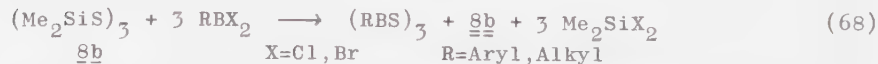
Das Prinzip der SiS-Spaltung durch Borhalogenide wurde schon früh zum Aufbau von BS-Bindungen verwendet^{106,107)}. Im Gegensatz zur SiN-Spaltung gelang es bisher nicht, z.B. bei Einsatz von Disilthianen gemäß (66)



B-S-Si-Einheiten zu isolieren, deren N-Analoga wohlbekannt und gut untersucht sind. Die als Zwischenprodukte formulierten Silylborylsulfane disproportionieren sofort zu Diborylsulfanen und Disilthianen^{105,106)} (67)



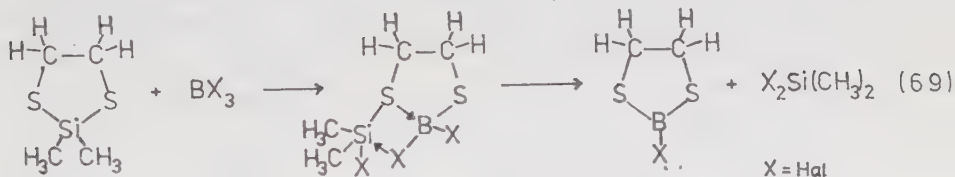
Im Gegensatz dazu konnte H. VAHRENKAMP³⁴⁾ Borylsulfane R_2BSX mit $X=SnMe_3$, $AsMe_2$ und PMe_2 durch SnS- und AsS-Spaltung erhalten. Die SnS-Spaltung wurde, ebenso wie die der SiS-Bindung⁹⁴⁾, insbesondere zur Darstellung von Borthiinen genutzt. Während letztere selbst bei einem hohen Überschuß an sb nach (68)



immer zur vollständigen Borthiinbildung führt¹⁰⁶⁾, ohne daß Si-haltige BS-Zwischenprodukte faßbar sind, wurde der schrittweise $(R_2SnS)_3$ -Abbau mit Borhalogeniden in dieser Hinsicht noch nicht untersucht.

Außer zur Borthiin-Darstellung wurde die SiS-Spaltung auch zur Synthese verschiedener Heterocyclen genutzt^{94,107,110)}, wobei durch

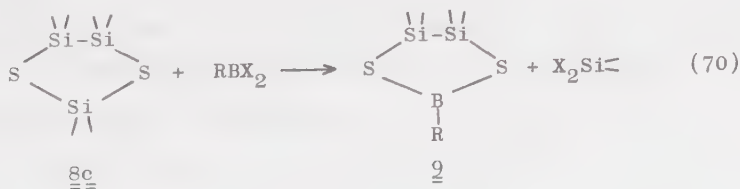
endocyclische doppelte SiS-Spaltung Dithiaborolane erhalten wurden^{94,106} (69).



Diese Beispiele illustrieren das Interesse an einer Erweiterung dieses Synthesepinzips. So sollten sich Derivate mit der Struktur $\text{RB}(\text{SX})_2$ mit $\text{X}=\text{SiR}_3$, SnR_3 , AsR_2 etc. zur Einführung des Elements RBS_2 in Heterocyclen eignen, einer Einheit, die bisher der gezielten Synthese unzugänglich ist.

4.2 Darstellung von B-S-Si-Heterocyclen

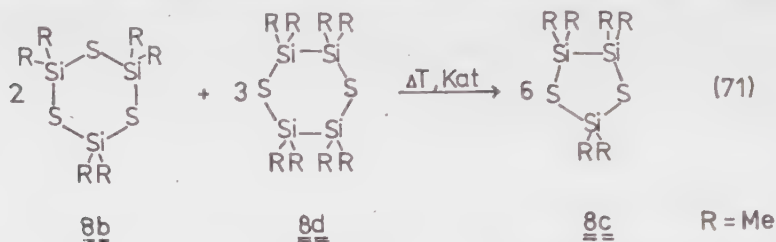
Überträgt man das Reaktionsprinzip der Gleichung (69) auf Trisiladithiolane, so ist bei der Umsetzung mit Borhalogeniden die Bildung eines 2,3-Disila-1,4,5-dithiaborolans 9 zu erwarten (70).



Derivate von 9 sollten, aufgrund ihrer cyclischen Stabilisierung keine Disproportionierung gemäß (67) mehr erleiden. Zur Überprüfung dieser These war zunächst die Synthese des bisher unbekannten Trisiladithiolans 8c erforderlich.

4.2.1 2,3,5-Hexamethyl-2,3,5,1,4-trisiladithiolan 8c

Die Synthese von 8c gelingt im Sinne einer Cyclokomproportionierung unter Austausch dipolarer Ringbausteine¹²⁾ nach (71).

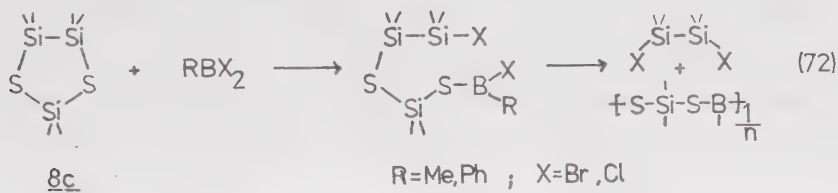


Die Anwesenheit eines Katalysators ist dabei unabdingbar. So führt achttägiges Erhitzen der reinen Komponenten 8b und 8d auf 70°C praktisch zu keinem Umsatz. Bei Zugabe einer geringen Menge Pyridin entsteht 8c in 3 Tagen, bei sonst unveränderten Bedingungen, quantitativ und wurde in 75 proz. Ausbeute isoliert. 2,3,5-Hexamethyl-2,3,5,1,4-trisiladithiolan ist eine schwach-viskose, farblos-klare Flüssigkeit von ekelerregendem Geruch, der nicht an H₂S erinnert.

4.2.2 Umsetzung von Hexamethyltrisiladithiolan 8c und Oktamethyltetrasiladithian 8d mit Halogenborverbindungen

Die Umsetzung von 8c mit äquimolaren Mengen MeBBr₂ und PhBCl₂ führt zur Bildung gelartiger "Polymerer", die nicht flüchtig sind und aufgrund ihrer Unlöslichkeit in CH₂Cl₂, Et₂O und ClBz nicht weiter untersucht wurden. Während der Reaktion aufgenommene ¹¹B-NMR-Spektren zeigen jeweils nur ein Signal; im Fall des MeBBr₂ bei δ¹¹B 68ppm und für PhBCl₂ bei δ¹¹B 65ppm; dieser Befund steht im Einklang mit der Bildung von $[-\text{S}-\underset{\text{R}}{\underset{|}{\text{Si}}}-\text{S}-\text{B}-]_n$ -Einheiten (R=Me,Ph).

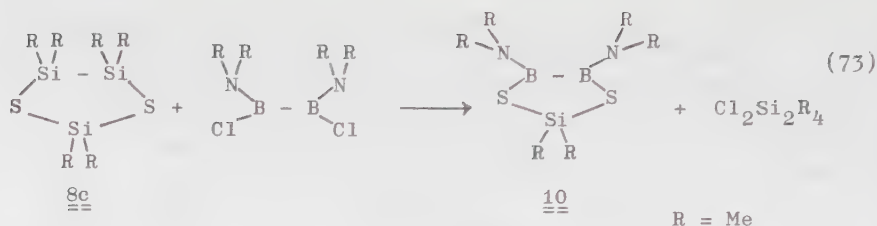
Unter den flüchtigen Produkten lassen sich die entsprechenden Di-halogen-tetramethyldisilane nachweisen, ein Indiz, daß die Disilyleinheit aus 8c herausgelöst wird. Gleichung (72) skizziert den Reaktionsablauf:



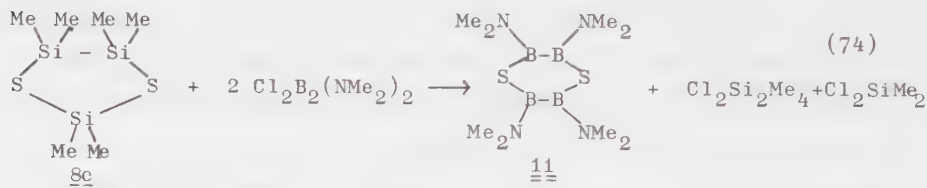
Es scheint einsichtig, daß die Polymerisation gegenüber der möglichen 4-Ring-Bildung hier bevorzugt ist, da die Biphilie der B-S-Bindung sehr hoch ist; d.h. die Nukleophilie des Schwefels wird durch Verknüpfung mit zwei elektropositiven Elementen erhöht, gleichzeitig ist die elektronische Absättigung am Bor aufgrund schwacher π -Rückbindung in der BS-Bindung gering³⁴⁾. Möglicherweise könnte die Vierring-Struktur durch Einsatz eines weniger Lewis-aciden Halogenborans, wie X_2BNR_2 , stabilisiert werden. Zur Stützung dieses Vorschlags sei an die Dithiadiboretanbildung, von der FORSTNER und MUETTERTIES¹⁰⁾ berichteten und die hohe Stabilität der Dithiadisiletane¹¹¹⁾ erinnert.

Auch bei der Umsetzung von 8c mit Bis(dimethylamino)dichlordiboran $\text{B}_2\text{Cl}_2(\text{NMe}_2)_2^*$ im Molverhältnis 1:1 wird die Disilangruppierung aus dem Ring herausgelöst. Man erhält in glatter Reaktion 4,5-Bis(dimethylamino)-2-dimethyl-1,3,2,4,5-dithiasiladiborolan, 10 (73).

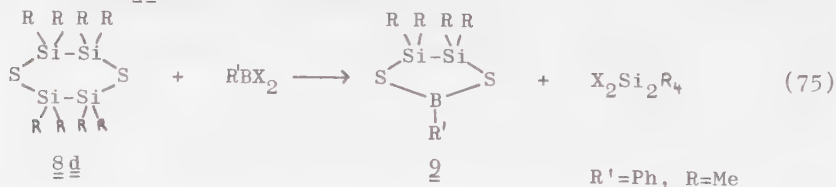
* Die Umsetzung mit Diborverbindungen wurden in Zusammenarbeit mit H. POMMERENING durchgeführt^{43b)}.



Die Reaktion im Molverhältnis 1:2 ($\underline{\underline{\text{8c}}}$: $\text{Cl}_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2$) führt in 72 proz. Ausbeute zum 2,3,5,6-Tetrakis(dimethylamino)-1,4-dithia-tetraborinan $\underline{\underline{\text{11}}}$ (74),

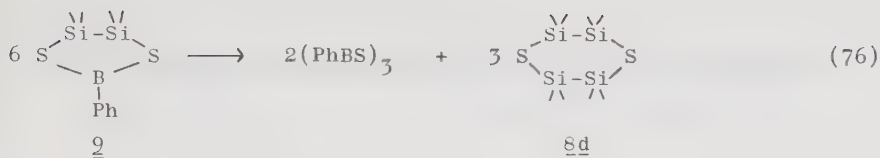


das auf anderem Wege erstmals von MALHORTA 1963 isoliert wurde⁸⁾ (vergl. 4.3.4). Da bei der Umsetzung von $\underline{\underline{\text{8c}}}$ mit Halogenborverbindungen bevorzugt das Tetramethyldihalogendisilan gebildet wird und damit nicht $\underline{\underline{\text{9}}}$, wurden MeBBR_2 und PhBCl_2 mit Oktamethyl-1,4-tetrasiladithian $\underline{\underline{\text{8d}}}$ nach (75) umgesetzt.

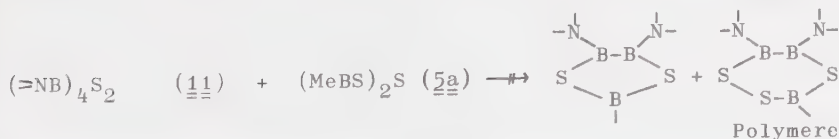
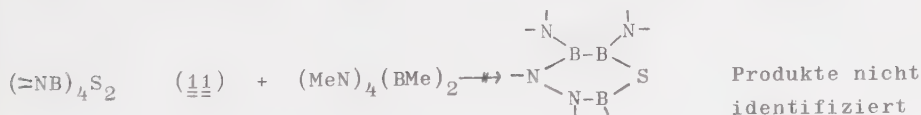
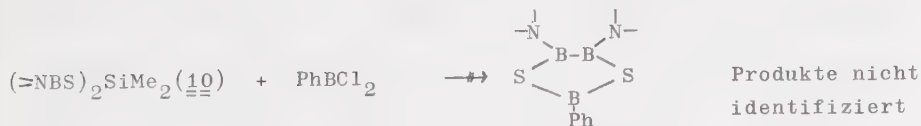
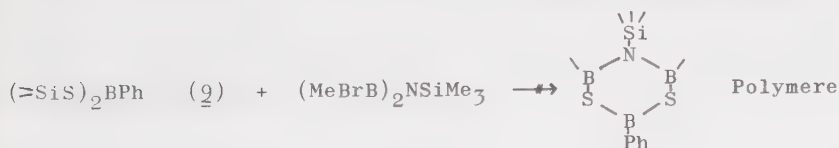
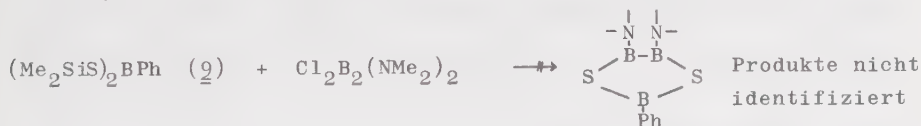
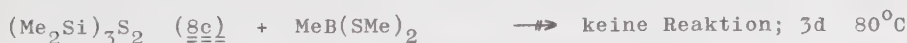
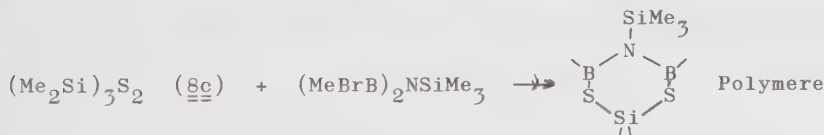


Während die Reaktion mit MeBBR_2 wiederum nur zu Polymeren führte, gelang die Isolierung von $\underline{\underline{\text{9}}}$ mit R' = Ph in 50 proz. Ausbeute. Die mäßige Ausbeute ist auf die Disproportionierung von $\underline{\underline{\text{9}}}$ zurückzuführen, die gemäß (76) verläuft.*

* Es sei jedoch erwähnt, daß die Synthese bezüglich der Reaktionsbedingungen und der Aufarbeitung noch keineswegs optimiert ist^{43b)}.



Weitere Umsetzungen von 8c, 9 und 11 mit 1,3-bifunktionellen Diborylaminen, sowie einigen B-Heterocyclen führten bisher nicht zum Erfolg und sind nur in Form der Reaktionsgleichungen skizziert.



Freie Valenzstriche symbolisieren Me-Gruppen!

4.3 Chemische, physikalische und spektroskopische Eigenschaften der neuen Heterocyclen

4.3.1 2,3,5-Hexamethyl-2,3,5,1,4-trisiladithiolan $\underline{\underline{8c}}$

Hexamethyltrisiladithiolan $\underline{\underline{8c}}$ ist eine klare, zähe Flüssigkeit vom Siedepunkt $37-39^{\circ}\text{C}/5 \cdot 10^{-2}$ Torr. Die Verbindung ist oxidations- und hydrolyseempfindlich. Im geschlossenen Gefäß läßt sie sich bei RT unzersetzt aufbewahren. Das ^1H -NMR-Spektrum zeigt zwei Signale im Verhältnis 1:2 bei $\delta^1\text{H}$ 0.58ppm und 0.46ppm. Das ^1H -NMR-Spektrum bestätigt die Erwartung, daß die Signale von $\underline{\underline{8c}}$ zwischen denen von $\underline{\underline{8b}}$ einerseits und $\underline{\underline{8d}}$ andererseits zu liegen kommen. ($\underline{\underline{8b}}$: Singulett $\delta^1\text{H}$ 0.69ppm; $\underline{\underline{8d}}$: Singulett $\delta^1\text{H}$ 0.42ppm). Die massenspektroskopische Untersuchung zeigt den Molekülpeak der monomeren Verbindung in der erwarteten Isotopenzusammensetzung (IR-Spektrum siehe Versuchsteil).

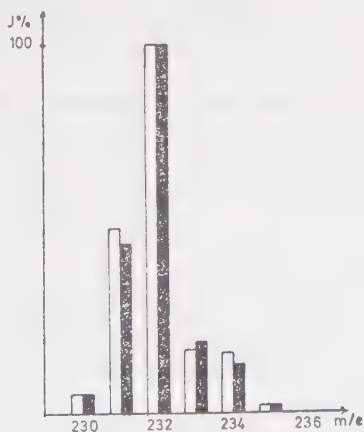
4.3.2 2,3-Tetramethyl-5-phenyl-1,4,2,3,5-disiladithiaborolan, $\underline{\underline{9}}$

Die Verbindung stellt den ersten Vertreter der B-S-Si-Heterocyclen dar. $\underline{\underline{9}}$ bildet farblose Kristalle vom Schmelzpunkt $54-55^{\circ}\text{C}$. Es ist sublimierbar, wobei sich $\underline{\underline{9}}$ jedoch teilweise zu $(\text{PhBS})_3$ und dem Tetrasiladithian $\underline{\underline{8d}}$ zersetzt. Das Protonenspektrum zeigt zwei Signalgruppen im B-Ph-Bereich $\delta^1\text{H}$ 7.39 (3) und 8.11 (2) ppm und ein scharfes Signal bei $\delta^1\text{H}$ 0.49ppm (12). Mit $\delta^{11}\text{B}$ 65.5ppm (in CH_2Cl_2) wird dreibindiges Bor im ^{11}B -NMR-Spektrum, sowie eine CBS_2 -Einheit abgezeigt. Das Massenspektrum der monomeren Verbindung zeigt neben dem Molekülion starke $(\text{M}-1)^+$ -Bildung auch im 20eV-Spektrum; M^+ ist zugleich der Basispeak (100%). Da im Massenspektrum keine m^* -belegten Zerfälle auftreten, wurde auf eine vollständige Analyse des Spektrums verzichtet (IR-Spektrum siehe Versuchsteil).

4.3.3 4,5-(Bisdimethylamino)-2-dimethyl-1,3,2,4,5-dithiasila-
diborolan, 10

Das aus CH_2Cl_2 in weißen Nadeln vom Smp. $108-109^\circ\text{C}$ anfallende Dithiasiladiborolan 10 läßt sich bei $60^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr unzer setzt sublimieren. In kaltem Pentan ist 10 weitgehend unlöslich und zeigt im ^1H -NMR-Spektrum drei Signale im Verhältnis 1:1:1 bei $\delta^1\text{H}$ 2.97 und 2.93ppm für die NMe-Protonen sowie bei $\delta^1\text{H}$ 0.58ppm ein scharfes Singulett für die SiMe-Protonen. Die Aufspaltung der NMe-Protonen zu einem gleichbesetzten "Dublett" ist die Folge gehinderter Rotation um die B-N-Bindung. Die Rotationsbarriere wurde nicht bestimmt.

Der $\delta^{11}\text{B}$ -Wert von 45.1ppm entspricht dem erwarteten Wert für eine NBS-Gruppierung. Die breite Signalform ist auf Kopplung zwischen den benachbarten Borkernen zurückzuführen. Das Massenspektrum bestätigt den monomeren Charakter des Moleküls. Das Molekülion ist im Massenspektrum zugleich Basispeak und zeigt die erwartete Isotopenzusammensetzung.



Der Versuch, die Si-Gruppierung in 10 mit RB zu substituieren, mißlang bisher.

4.3.4 2,3,5,6-Tetrakis(dimethylamino)-1,4-dithiatetrahaborinan, 11

Diese Verbindung wurde bereits von MALHORTA⁸⁾ beschrieben, jedoch entsprechen die angegebenen physikalischen und spektroskopischen Daten nicht den für 11 gefundenen.

Das Dithiatetrahaborinan 11 zeigte nach Sublimation bei 110°C/10⁻³ Torr einen Schmelzpunkt von 153°C (Lit. 112°C, Zers.⁸⁾). Die spektroskopischen Daten bestätigen die Identität: $\delta^1\text{H}$ 2.92 (1) und 2.85 (1) ppm für die NMe-Protonen. Die Aufspaltung ist wiederum auf gehinderte Rotation um die B-N-Bindung zurückzuführen.

Das ¹¹B-NMR-Spektrum zeigt ein einziges Signal bei $\delta^{11}\text{B}$ 44.5ppm, das im Gegensatz zum früher angegebenen Wert⁸⁾ (7.1ppm) im Bereich eines dreifach-koordinierten Bors mit dem Strukturelement $\text{-B}^{\text{N}}\text{-S-}$ liegt. Vermutlich wurde von MALHORTA⁸⁾ ein Addukt von 11 isoliert, da der $\delta^{11}\text{B}$ -Wert von 7.3ppm für ein vierfach-koordiniertes Bor spricht. Die Beobachtung einer geringen Hydrolyseempfindlichkeit von 11 können wir nicht bestätigen; sie ist jedoch ein weiterer Hinweis auf ein tetrakoordiniertes Bor.

Das Massenspektrum von 11 belegt das Molekulargewicht der monomeren Verbindung, und die Signalgruppe des Molekülions zeigt die erwartete Intensitätsverteilung.

Das IR-Spektrum stimmt weitgehend in Lage und Intensitäten der Banden im fingerprint-Bereich von 1200-700cm⁻¹ mit den Daten von⁸⁾ überein; stärker weichen jedoch Lagen und Intensitäten der Absorptionen der CH-Valenzschwingungen (3000-2700cm⁻¹), sowie die Frequenzen im Bereich der Doppelbindungsvalenzschwingungen zwischen 1500 und 1350cm⁻¹ ab.

5 Tris(tert.-butyl)boran 12a und tert.-Butylborane R_2BX und RBX_2

5.1 Einleitung

Für die gezielte Einführung von tert.-Butylsubstituenten in Borane sind die üblichen präparativen Methoden des B-C-Bindungs-aufbaus nicht immer anwendbar^{31,78,117}). Dies ist auf die leichte Isomerisierung der ^tButyl-B-Gruppe zur iso-Butylgruppe zurückzuführen^{78-80,120}). Mehrere Arbeitskreise befaßten sich mit diesem

Problem, wie die von P.A.McCUSKER^{78-80,120,130}), M.F.HAWTHORNE^{94, 121-124}), A.G.DAVIES^{116,119,125-127}) und H.C.BROWN^{114,115,117}).

Die Isomerisierung von Organylresten am Bor konnte erst mit Hilfe der Protonen-NMR-Spektroskopie im Zusammenhang mit kinetischen NMR-Untersuchungen genauer studiert werden, und es ist daher kein Zufall, daß eine große Anzahl von Untersuchungen dieser Art in die Jahre 1958-1963 fällt^{31,116,119-129}).

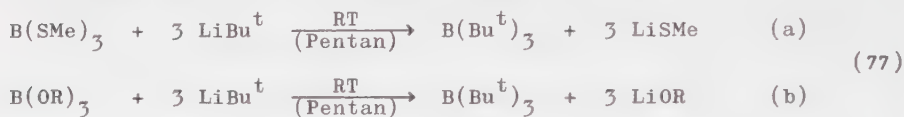
McCUSKER et al. wiesen auf diese Weise nach⁷⁸), daß die früher zur Darstellung des Tris(tert.-butyl)borans eingeschlagenen Synthesewege^{113,114}) nur zu gemischten (tert.-Butyl)isobutylboranen führen. Die Isomerisierung erfolgt dabei vor allem beim Einführen des dritten tert.-Butylsubstituenten. Als Ursache wird die sterische Überladung im $B(Bu^t)_3$ -Molekül angenommen, der durch Dehydroborierungs-Hydroborierungs-Isomerisation zum iso-Produkt ausgewichen wird⁷⁸).

Molekülmodellen zufolge sollte Tris(tert.-butyl)boran jedoch existenzfähig sein, allerdings unter Einschränkung der freien Rotation um die B-C-Bindungen, und die Drehung der C-C-Bindungen sollte nur im Sinne eines Synchronprozesses möglich sein. Dies sollte sich ¹H-NMR-spektroskopisch bei tiefer Temperatur überprüfen lassen. Für

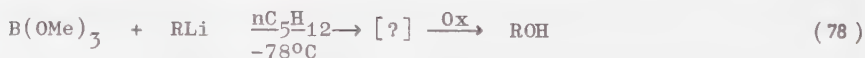
ein Tris(tert.-butyl)boran ist aufgrund der sterischen Verhältnisse und verglichen mit anderen Tris(organyl)boranen, ein stark verändertes chemisches Verhalten (z.B. bezüglich der Lewis-Acidität!) zu erwarten.

5.2 Darstellung von Tris(tert.-butyl)boran 12a

Die Synthese von Tris(tert.-butyl)boran 12a gelingt durch Alkylierung von Tris(methylthio)boran $B(SMe)_3$ oder Borsäureestern $B(OR)_3$ mit tert.-Butyllithium in Hexan oder Pentan (77)

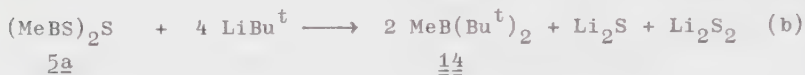
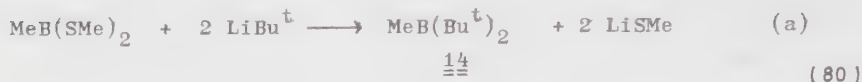


Die Methode nach (77a) basiert auf den in Kap.2 und 3 gesammelten Erfahrungen, daß die tert.-Butylierung von BS-Verbindungen zur isomerisierungsfreien Alkylierung des Bors führt. Die Darstellung von 12a aus Borsäureestern (77b) geht auf die Beobachtung geringer Isomerisierung bei der tert.-Butylsubstitution von Borsäureestern mit Grignardverbindungen zurück⁷⁸⁾. Diese Synthese übertrugen BROWN und KRAMER auf Lithiumalkyle¹¹⁷⁾ und nutzten sie zudem als Methode zur Überprüfung der Isomerenreinheit von Lithiumalkylen¹¹⁷⁾ (78)



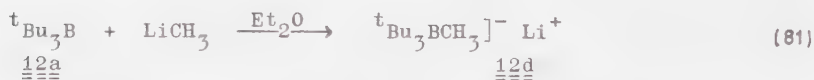
Die Synthese nach (77a) aus Tris(methylthio)boran ist auch schrittweise durchführbar, d.h. daß sich in diesem Fall die Alkylierungsgeschwindigkeiten in der Reihe $B(SMe)_3 > {}^tBuB(SMe)_2 > {}^tBu_2B(SMe)$ soweit voneinander unterscheiden, daß die Mono- und Bisalkylierungsprodukte 3b und 3c in guter Ausbeute isolierbar sind.

erhielten aus MeB(SMe)_2 sowie aus 3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiaborolan 5a in guten Ausbeuten $\text{MeB(Bu}^t)_2$ 14 (**80**).

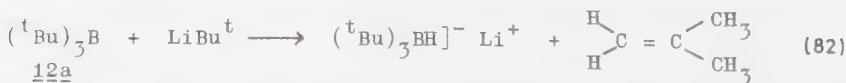


5.3 Eigenschaften des Tris(tert.-butyl)borans 12a

Die farblosen, leicht sublimierbaren Kristalle (Smp. 53-54°C) von 12a zerfließen an der Luft. Sie werden dabei oxidiert, ohne sich zu entzünden¹¹⁵⁾. In den üblichen organischen Lösungsmitteln löst sich 12a gut, nicht jedoch in Methanol und Wasser, in dem es längere Zeit unzersetzt aufbewahrt werden kann. Trimethylamin und Pyridin lösen das Tris(tert.-butyl)boran ebenfalls, ohne jedoch stabile Addukte zu bilden. 12a reagiert mit Ammoniak exotherm zum kristallinen $(^t\text{Bu})_3\text{B} \cdot \text{NH}_3$ 12b (Smp. 92-94°C), das unzersetzt sublimiert werden kann. Auch das zu NH_3 isoelektronische CH_3^- wird an 12a addiert (**81**)



Selbst mit LiBu^t reagiert 12a noch, jedoch erweist sich das Reaktionsprodukt aufgrund eines Dubletts im ^{11}B -NMR-Spektrum ($\delta^{11}\text{B}$ -2,3 ppm; $^1J_{\text{BH}} = 83\text{Hz}$) als Tris(tert.-butyl)hydridoborat 12c (**82**)



Diese Reaktion könnte auch die bisher unbefriedigende Ausbeute bei

der Darstellung von 12a erklären.

Die oben angesprochenen Befunde sind erstaunlich, wenn man bedenkt, daß mit der Salz- bzw. Adduktbildung eine Umhybridisierung am Boratom ($sp^2 \rightarrow sp^3$) stattfinden muß und damit eine noch stärkere Gruppenhäufung am Bor wegen der Winkelverengung des Winkels CBC. Die B-Spannung muß also beträchtlich werden.

Ein einfaches Molekülmodell zeigt eine kaum vermeidbare Durchdringung der van-der-Waals-Radien der CH-Protonen an*. Zugleich sollte die Rotation um die CC- und BC-Bindungen mit einem erheblichen Energieaufwand verbunden sein. Man findet im Protonen-NMR-Spektrum von 12b bis -65°C jedoch keinerlei Hinweis auf eine Einschränkung der Rotation einzelner Molekülteile. Dies könnte einerseits auf stark gedehnte BC-Bindungen hinweisen** ; andererseits wäre auch eine unvollständige Umhybridisierung denkbar. Das ^{11}B -NMR-Spektrum von 12b ($\delta^{11}\text{B} -2.5\text{ppm}$) gibt aber mit einem $\Delta^{11}\text{B}$ -Wert von -85ppm gegenüber 12a ($\delta^{11}\text{B} 82.5\text{ppm}$) keinen Hinweis auf einen verringerten Abschirmungsgewinn des Boratoms im Vergleich mit anderen Trialkylboranen und somit keinen Hinweis für eine unvollständige Umhybridisierung. Eine Röntgenstrukturanalyse von 12b, 12c oder 12d könnte zur Bindungsfrage interessante Informationen liefern.

Tris(tert.-butyl)boran 12a ist mehrere Stunden bei 100°C stabil. Erhitzen auf $>130^\circ\text{C}$ in Chlorbenzol im geschlossenen System überführt 12a innerhalb von 4 Stunden weitgehend in Tris(iso-butyl)boran¹¹⁹). Wie die Abb.30 zeigt, mündet die Isomerisierung in eine Reaktion 1. Ordnung ein^{130,131}).

* Ein Kalottenmolekülmodell von 12b läßt sich nicht aufbauen!

** Vielleicht gibt das ^1H -NMR-Spektrum von 12d durch seine ^{11}BCH -Kopplung Aufschluß darüber; die Untersuchung von 12d ist jedoch noch nicht abgeschlossen.

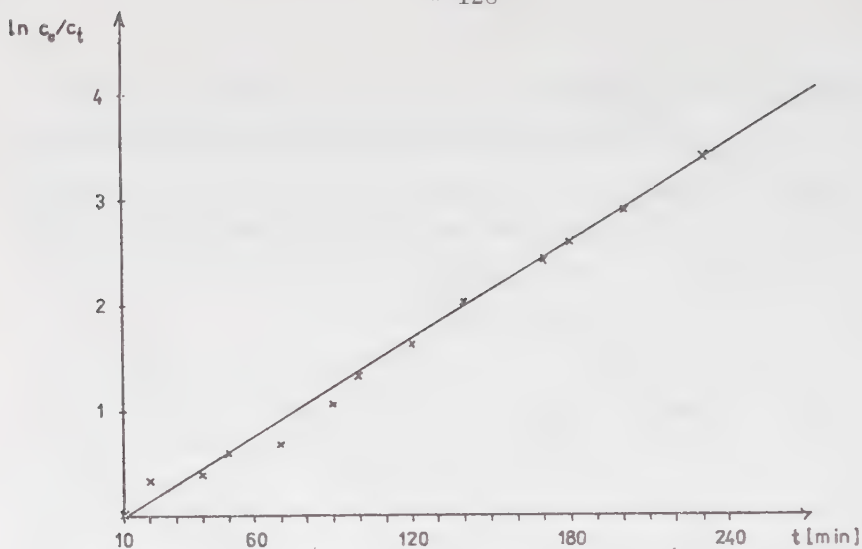
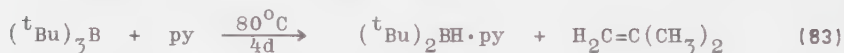


Abb. 30: Geschwindigkeit der Isomerisierung von 1 bei 134°C in Chlorbenzol

In Pyridin zersetzt sich 12a im Verlauf von vier Tagen bei 80°C unter Dehydroborierung gemäß (83)



Die Darstellung des freien Di(tert.-butyl)borans tBu_2BH bzw. seines Dimeren gelang bisher nicht. So ist nach siebenstündigem Erhitzen von 12a mit $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$ -Lösung auf 70°C keine Reaktion feststellbar. Hierin unterscheidet sich 12a von anderen Trialkylboranen^{31,32}. Es liegt nahe, die sterische Abschirmung des Bors durch die voluminösen tert.-Butylgruppen für das Ausbleiben der Komproportionierung verantwortlich zu machen^{78,80}.

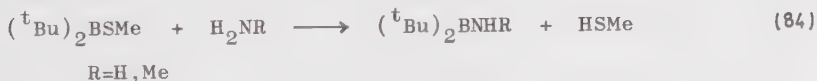
5.4 Di(tert.-butyl)borane des Typs R_2BX

Über einige chemische Eigenschaften von Bis(methylthio)(tert.-butyl)boran 3b wurde bereits berichtet (siehe Kap. 3). Interessanter sind jedoch die präparativen Möglichkeiten, die das Bis(tert.-butyl)(methylthio)boran 3c bietet. Bisher waren nur drei Borverbindungen mit zweifacher ^tButylsubstitution bekannt^{78,93}. Die Darstellung von Di(tert.-butyl)boranen R_2BX mit X=H, Br, Cl, F sollte in der Zukunft die Un-

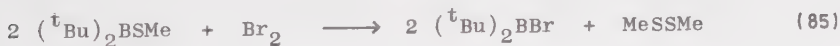
tersuchung des Isomerisierungsschrittes bei der ^tButylierung von BX_3 -Derivaten mit tert.-Butylmagnesiumbromid erlauben*. Weiter ist der Einfluß der sperrigen Di(tert.-butyl)borgruppierung in Aminoboranen, Diborylaminen, -oxiden und -sulfiden von Interesse. Da zudem der Grund für den uneinheitlichen Einfluß (siehe 5.5) der tert.-Butylsubstitution auf die NMR-Daten dieser Verbindungen noch nicht gefunden ist^{12, 59)}, scheint eine Untersuchung dieser Verbindungsklasse angebracht und zweckmäßig¹¹²⁾.

Bis(tert.-butyl)(methylthio)boran 3c ist eine wasserklare, bewegliche Flüssigkeit, die stark luftempfindlich, thermisch jedoch recht stabil ist. Sie läßt sich bei vermindertem Druck unzersetzt destillieren und kann im geschlossenen Gefäß längere Zeit aufbewahrt werden.

Mit Ammoniak und Methylamin reagiert 3c in exothermer Reaktion zu den entsprechenden Aminoboranen (84).



Die Umsetzung mit elementarem Brom führt in einer Redoxreaktion¹³³⁾ zum Borbromid R_2BBr neben Dimethyldisulfan (85)



Bis(tert.-butyl)borbromid kann nun zur Synthese weiterer Derivate nach bekannten Methoden^{31, 132)} genutzt werden. Der weitere Gang der Untersuchung ist damit zwar vorgegeben, jedoch noch nicht abgeschlossen.

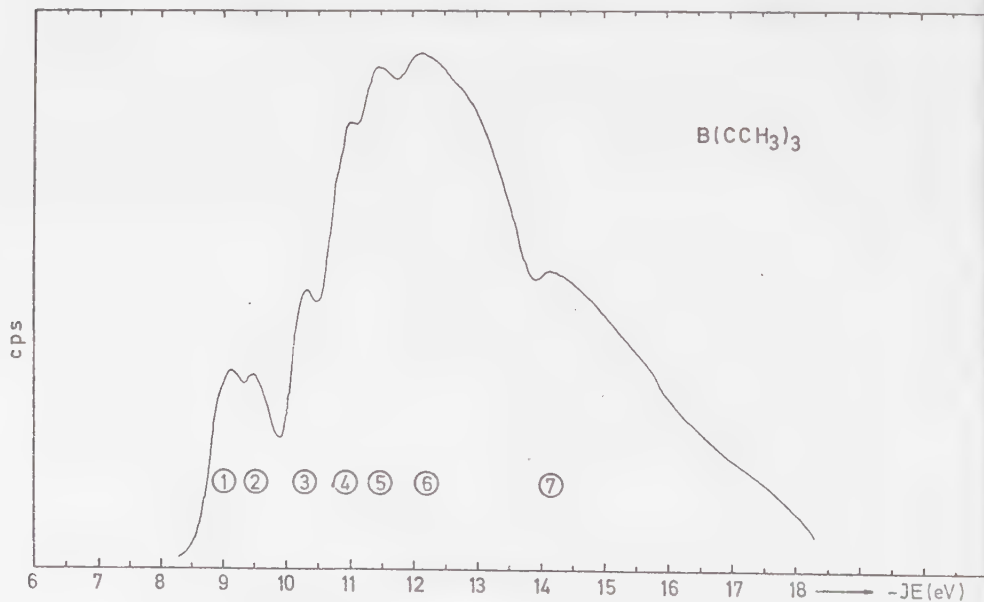
5.5 Spektroskopische Untersuchungen

5.5.1 Tris(tert.-butyl)boran 12a

Das ¹H-NMR-Spektrum von 12a zeigt ein einziges scharfes Signal, folglich sind alle 27 Protonen magnetisch äquivalent. Bei -65°C ließ sich keine merkliche Signalverbreiterung oder Aufspaltung

* McCUSKER⁷⁸⁾ postulierte, daß Di(tert.-butyl)borfluorid sowie Di(tert.-butyl)borhydrid als Zwischenprodukte bei der - unter Isomerisierung ablaufenden - Synthese von Butylboranen aus $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}$ mit Grignardverbindungen auftreten.

des Signals feststellen, so daß in der Zeitskala des NMR-Experiments kein Einfrieren von Rotationen um die BC- bzw. CC-Bindungen erkennbar ist. Bestätigt wird die Isomerenreinheit von 12a weiter durch die beiden, im Verhältnis 1:3 stehenden Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum sowie durch das einzige symmetrische ^{11}B -NMR-Signal, das für Trialkylborane bei relativ hohem Feld liegt ($\delta^{11}\text{B}$ 82ppm, vergl. Tab.5, Seite 131). Eine vergleichbare Abschirmung des ^{11}B -Kerns beobachteten auch KRAMER und BROWN¹¹⁷⁾ in dem sterisch anspruchsvollen tert.-Butyl(bis-cyclohexyl)boran ($\delta^{11}\text{B}$ 83ppm). Der relativ guten Abschirmung des Borkerns in 12a im Vergleich mit BMe_3 steht eine wesentlich leichtere Ionisierung zur Seite. So liegt das 1. Ionisierungspotential im He(I)-Photoelektronenspektrum von 12a bei 9.33eV (Jahn-Teller-Aufspaltung 0.35eV) und damit um 1.54eV niedriger als in BMe_3 (1. IP bei 10.99eV, Jahn-Teller-Aufspaltung 0.6eV¹³⁴⁾).



PE-Spektrum von Tris(tert.-butyl)boran 12a

Die massenspektroskopisch bestimmten Auftrittspotentiale stimmen gut mit den PE-Daten überein¹³⁵⁾. Für die Fragmentierung von 12a im Massenspektrometer ist das Fehlen des Molekülions (auch bei 10eV Anregungsenergie) charakteristisch. Molekülionen anderer Trialkylborane besitzen aber ebenfalls sehr geringe Intensität^{136,137)}. Die hohe Intensität des $B(^tBu)_2^+$ -Ions erklärt sich aus der sehr guten Stabilisierung des tert.-Butylradikals sowie der Ladungsstabilisierung im $B(^tBu)_2^+$ -Ion.

Verbindung	δ^1H [ppm] ^{a)}	$\delta^{11}B$ [ppm] ^{b)}	$\delta^{13}C$ [ppm] ^{c)}	LM	Bemerkungen
$(^tBu)_3B$ <u>12a</u>	1.13	82.5	30.3(1) 31.5(3)	A	
$(^tBu)_2BMe$ <u>14</u>	1.03(6); 0.73(1)	85.0		A	
$(^tBu)_2BSMe$ <u>20</u>	2.18(1); 1.12(6)	77.0		A	
$^tBuB(SMe)_2$ <u>2b</u>	2.28(2); 1.10(3)	68.0		A	
$(^tBu)_2BNH_2$ <u>16a</u>	3.57(1); 0.90(9)	48.6		A	
$(^tBu)_2BNHMe$ <u>16b</u>	3.87(1); 2.78(3); 1.02(18) [$^3I_{HCNH}$ 6Hz]	46.3		A	Rot.Hinderung $T_C=133^\circ C, \delta_{\nu} 9Hz$
$(^tBu)_2BBR$ <u>15</u>	1.17	82.7		-	
$(^tBu)_2BH \cdot py$ <u>13</u>	0.93	10.6		B	$^1I_{BH}$ 105Hz
$(^tBu)_3BNH_3$ <u>12b</u>	3.0(1); 0.95(9)	-2.5	25.6(1) 33.1(3)	A	$\delta^{14}N$ 378ppm ^{d)}
$[(^tBu)_3BH]Li$ <u>12c</u>	-	-2.3		D	$^1I_{BH}$ 83Hz
$[(^tBu)_3BCH_3]Li$ <u>12d</u>	-	-11.0		C	

A=CH₂Cl₂; B=py; C=OEt₂; D=Diglyme

Standard a) iTMS; b) ext. BF₃OEt₂; c) int. CDCl₃; d) NaNO₃-Lösung, ext.

Tab.5 : Kernresonanzdaten einiger tert.-Butylborane

5.5.2 Additionsverbindungen von Tris(tert.-butyl)boran und eini-ge Substitutionsprodukte

Das durch Addition von Ammoniak an Tris(tert.-butyl)boran erhältliche $(^tBu)_3B \cdot NH_3$ belegt mit seinem Singulett im 1H -NMR-Spektrum (δ^1H 0.95ppm) die magnetische Äquivalenz aller CH-Protonen. Eine Signalverbreiterung oder Aufspaltung ist bis -65°C nicht feststellbar. Dies bedeutet, daß keine Hinderung der Rotation von Molekülteilen feststellbar ist. Zwei ^{13}C -NMR-Signale (1:3) beweisen ebenso wie das 1H -NMR-Spektrum, daß im Zuge der Adduktbildung keine Isomerisierung der t Butylgruppen eingetreten ist. Die massen-

spektroskopische Untersuchung von 12b zeigt dieselbe Fragmentierung wie 12a, zusätzlich lassen sich die Abbauprodukte des Ammoniaks nachweisen. Ein Molekülion tritt - erwartungsgemäß - nicht auf. Basispeak ist in den Nieder(eV)-Spektren das $(^t\text{Bu})_2\text{B}^+$ -Ion. Die ^{11}B -NMR-Daten der Lithiumsalze $[\text{}^t\text{Bu}_3\text{BH}]\text{Li}$ 12c und $[\text{}^t\text{Bu}_3\text{BCH}_3]\text{Li}$ 12d sind neben ihrem Syntheseweg bisher einziger Beleg für ihre Konstitution, jedoch sind die $\delta^{11}\text{B}$ -Werte typisch für die angenommene Struktur: Das Dublett von 12c mit $\delta^{11}\text{B}$ -2.3ppm und einer Kopplungskonstanten von $^1J_{\text{BH}}$ 83Hz sowie das breite Singulett von 12d mit $\delta^{11}\text{B}$ -11ppm zeigen zwar eine gleichsinnige Tieffeldverschiebung gegenüber Vergleichsverbindungen⁵⁹⁾, jedoch liegen die Werte durchaus im Erwartungsbereich.

Ein einheitlicher Trend ergibt sich aus den ^1H -NMR-Daten der Di-(tert.-butyl)borane 14, 15, 16a,b nicht. Auffallend ist die gute Abschirmung der ^tBu -Protonen in $(^t\text{Bu})_2\text{BMe}$ 14 und $(^t\text{Bu})_2\text{BNH}_2$ 16a, während die $\delta^{11}\text{B}$ -NMR-Werte von 14 und 16a jeweils eine verminderte Abschirmung am B-Atom anzeigen. Eine einfache Korrelation (Abb.31) der $\delta^1\text{H}$ -Werte gegen die $\delta^{11}\text{B}$ -chemischen Verschiebungen verdeutlicht die Sonderstellung von 14 und 16a (siehe auch Tab.5).

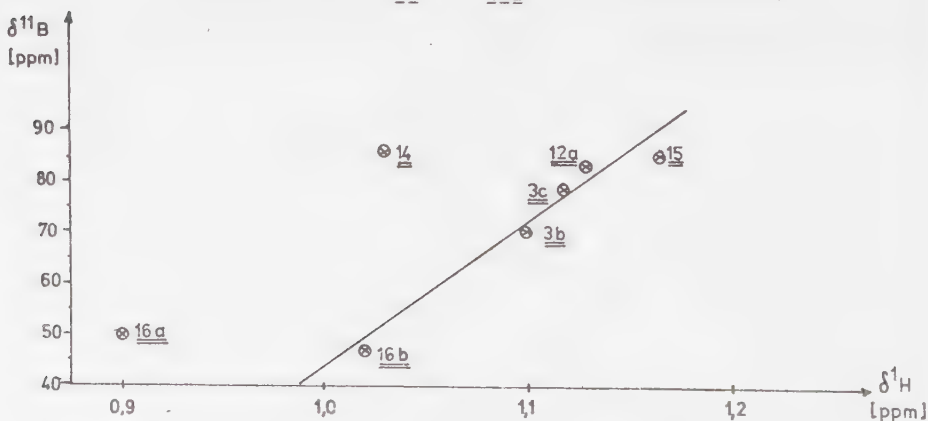
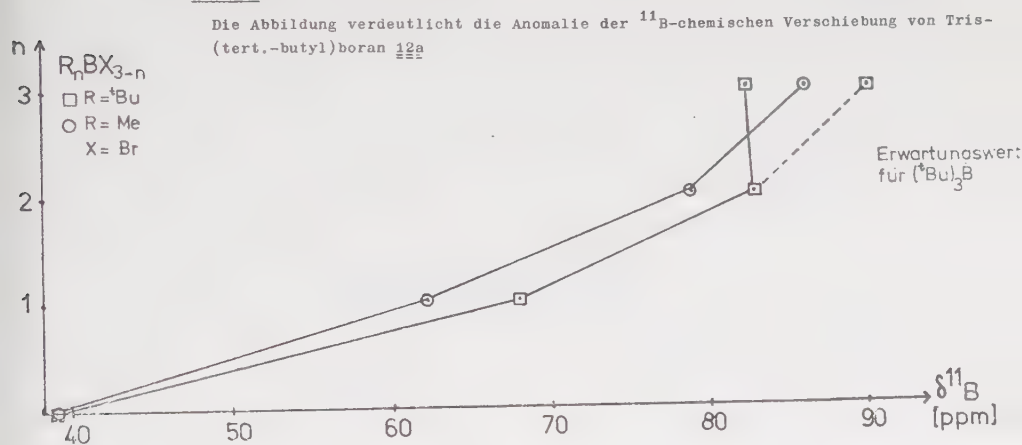


Abb. 31

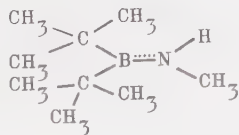
Korrelation der ^1H - gegen die ^{11}B -Werte von Tert.-butylboranen (vergl. Tab.5).

Die starke Entschirmung des Borkerns im Di(tert.-butyl)borbromid 15 ($\delta^{11}\text{B}$ 82.7ppm) zeigt prinzipiell den gleichen Gang der Abschirmung wie in dem entsprechenden Dimethylboran. Daraus wird wiederum deutlich, daß die anomale ^{11}B -chemische Verschiebung von 12a erst bei Einführung der dritten $^t\text{Butyl}$ -Gruppierung erfolgt. Die Abb.32 verdeutlicht diesen Befund:

Abb. 32



Somit wäre für 12a ein $\delta^{11}\text{B}$ -Wert von ~90ppm zu erwarten. Daß beträchtliche sterische Wechselwirkungen in den Di(tert.-butyl)boranen R_2BX auftreten, zeigt die starke Rotationshinderung in $^t\text{Bu}_2\text{BNHMe}$ 16b.



16b

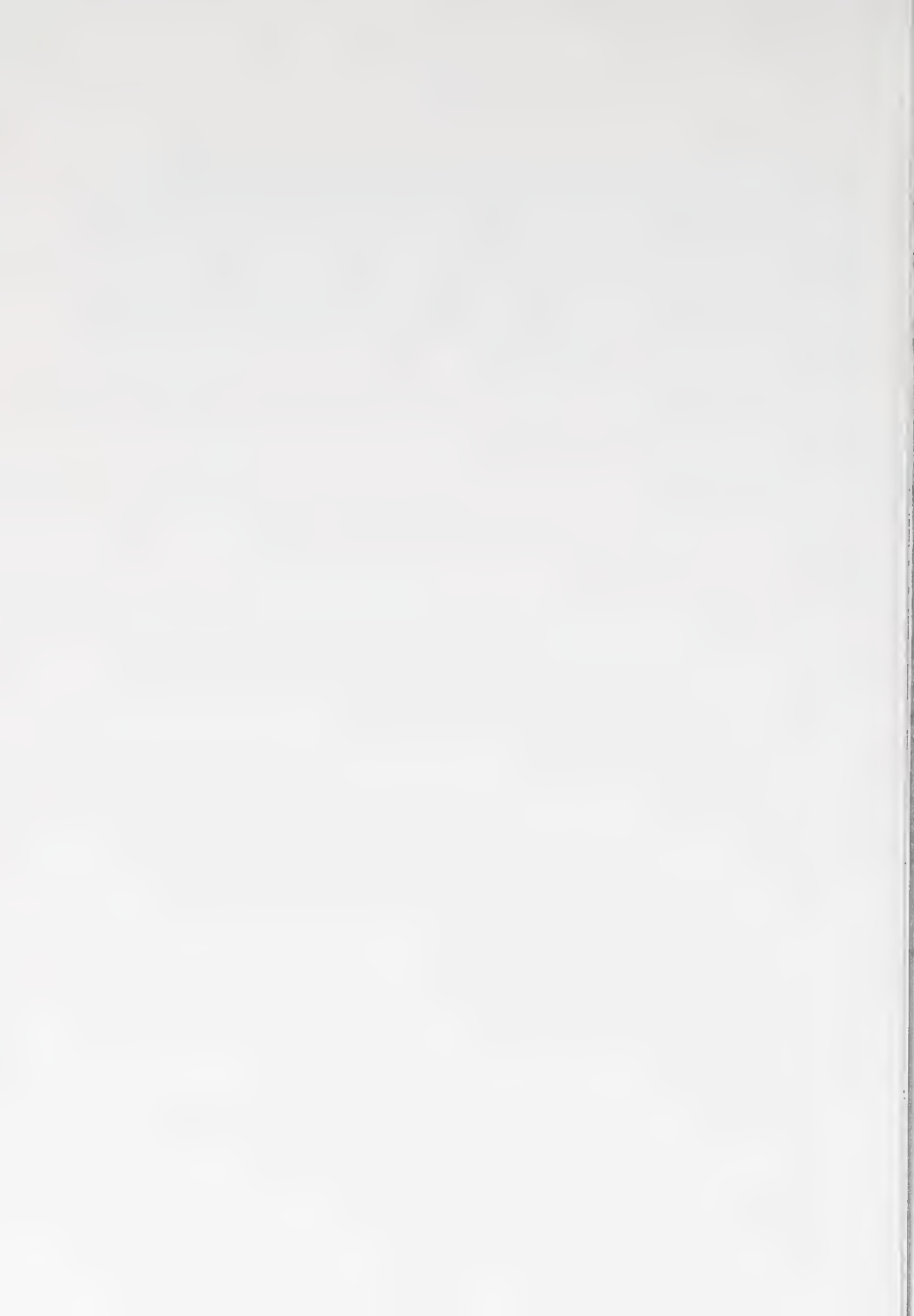
Aus der Temperaturabhängigkeit der Protonen-NMR-Spektren errechnet sich¹⁰⁰⁾ die freie Aktivierungsenthalpie $\Delta G^\ddagger$ zu 23 ± 2 (kcal/mol)¹¹²⁾ (vergl. 3.4). Die Abschirmung des Borkerns wird dadurch jedoch nicht

beeinflusst, wie folgende Gegenüberstellung lehrt:

$(^t\text{Bu})_2\text{BNH}_2$: $\delta^{11}\text{B}$ 48.6ppm; $(^n\text{Bu})_2\text{BNH}_2$: $\delta^{11}\text{B}$ 48.3ppm⁵⁹⁾ und
 $(^t\text{Bu})_2\text{BNHMe}$: $\delta^{11}\text{B}$ 46.3ppm; $(\text{Et})_2\text{BNHEt}$: $\delta^{11}\text{B}$ 46.8ppm⁵⁹⁾.

Dies bedeutet, daß zumindest 16a und 16b sich weitgehend planar, im Sinne maximaler pp π -Wechselwirkung zwischen N und B, einstellen können.

6 Experimenteller Teil



6.1 Allgemeines zur Arbeitstechnik

Alle Versuche wurden unter strengem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in einer Inertgasatmosphäre durchgeführt. Verwendete Lösungsmittel waren je nach Art über Dri-Na^{144} , LiAlH_4 , Ka oder P_2O_5 absolutiert. Die gasförmigen Amine wurden aus Stahlflaschen über ein 100cm KOH-Rohr auskondensiert. Höher siedende Amine wurden über CaH_2 getrocknet.

NMR-Messungen Für die Aufnahme der ^1H , ^{10}B , ^{11}B und ^{14}N -NMR-Spektren standen die Kernresonanzspektrometer A 60, HA 100 und EM 360 der Firma Varian zur Verfügung. ^{13}C -NMR-Spektren wurden dankenswerterweise von der Firma Bruker aufgenommen. ^{10}B -NMR-Spektren konnten mit einem für ^{14}N -NMR-Messungen ausgelegten Meßkopf bei einer Feldstärke von 1579 Gauss und einer Resonanzfrequenz von 7,224 MHz am Varian-HA 100-Kernresonanzspektrometer aufgezeichnet werden. Alle chemischen Verschiebungen δ gegenüber dem Standard nach tiefem Feld tragen positive Vorzeichen und sind in ppm angegeben. Zusätzlich sind zu ^1H -chemischen Verschiebungen in Klammern die ganzzahlig gerundeten Integralverhältnisse angegeben. Die Multiplizität ist wie folgt vermerkt: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplett, q = Quartett, sept. = Septett. Kopplungskonstanten sind gesondert aufgeführt. Quantitative Angaben aus ^{11}B -NMR-Spektren wurden bei gut getrennten Signalen durch Integration, sonst durch die Näherungslösung Halbhöhenbreite x Höhe des Signals erhalten. Als Standard dienten $\text{iTMS}(^1\text{H})$, ext. $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ ($^{10,11}\text{B}$) ext. $\text{NaNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (^{14}N) CDCl_3 (^{13}C).

Massenspektren Die Massenspektren wurden üblicherweise auf einem CH-7 Gerät der Firma Atlas registriert. Für spezielle Probleme (Auftrittspotentiale) stand ein Atlas CH-4 zur Verfügung. Zur Be-

stimmung genauer Isotopenzusammensetzungen wurden Signalgruppen 5 bis 10 mal registriert und Fehler durch Mittelwertbildung reduziert. Die durchweg flüchtigen Verbindungen wurden soweit möglich, bzw. notwendig über einen speziellen Ganzglaseinlaß direkt vor die Ionenquelle gebracht.

IR- und PE-Spektren Für die Aufnahme von IR-Spektren stand ein Perkin-Elmer IR-Spektrometer 324 zur Verfügung. PE-Spektren wurden auf einem PS 18 der Firma Perkin Elmer registriert.

Analysen: C, H und N wurden elementaranalytisch durch Verbrennung im Mikroanalytischen Labor des Anorganischen Instituts bestimmt. Abweichungen im C:H:N-Molverhältnis sind durch unvollständige Verbrennung zu erklären. Bei extrem empfindlichen Verbindungen entstanden oft Fehler durch unzureichende Schutzmaßnahmen. Bor wurde nach Aufschluß mit $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ durch Titration der Mannitoborsäure bestimmt. Schwefelanalysen wurden von der Firma Pascher, Bonn, durchgeführt. Die Schmelzpunkte wurden in abgeschmolzenen Kapillarröhrchen bestimmt und unkorrigiert angegeben. Rechnungen wurden an einer Telefunkenanlage TR 440 im Leibniz-rechenzentrum München sowie an einem Olivetti P 6060, der im Arbeitskreis zur Verfügung stand, durchgeführt. Zur Berechnung von Molekülionenmustern standen Programme von Herrn Dr.D.NÖLLE (für TR440) sowie Herrn Dipl.Phys.F.BACHMANN (für Olivetti) zur Verfügung.

6.2 Ausgangsverbindungen

Als Handelspräparate standen zur Verfügung:

BBu_3 , $\text{B}(\text{OBu}^n)_3$, Me_3SiCl , Me_2SiCl_2 , $\text{Na}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sn}(\text{Ph})_4$, NH_3 , H_2NMe , H_2NEt , H_2NPr^i , H_2NBu^t , H_2NPh , HNMe_2 , HNMePh , $\text{HN}(\text{CH}_2)_5$, $\text{H}_2\text{N}_2\text{Pr}^i_2 \cdot 2\text{HCl}$,

Pyridin, Imidazol, H_2S , HSMe , Br_2 , LiBu^t in Pentan, LiBu^n in Hexan und $^t\text{BuNCO}$.

Im Arbeitskreis standen zur Verfügung:

(Den Spendern sei an dieser Stelle recht herzlich gedankt)

B(OMe)_3 (M.Seitz), MeB(SMe)_2 (R.Goetze), B(SMe)_3 (W.Winterstein), $(\text{Me}_2\text{NBCl})_2$ (H.Pommerening), EtB(SMe)_2 (D.Nölle), BEt_3 (B.Wrackmeyer), SnMe_4 (R.Goetze), LiMe in Et_2O (H.Fußstetter), $^{10}\text{B(OH)}_3$ sowie ^{10}B .

Nach Literaturvorschriften wurden erhalten:

MeBBr_2 ^{38,a)}, PhBCl_2 ¹³⁸⁾, $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{S}$ ¹³⁹⁾, $(\text{Me}_2\text{SiS})_3$ ¹⁴⁵⁾, $(\text{Me}_2\text{Si})_4\text{S}_2$ ¹⁴⁰⁾, H_2S_x ⁵¹⁾. N,N' -Diisopropylhydrazin wurde durch Freisetzen der Base

aus käuflichem Dihydrochlorid gewonnen. N,N' -Di(tert.-butyl)harnstoff wurde aus $^t\text{BuNCO}$ durch Addition von $^t\text{BuNH}_2$ gewonnen¹⁴¹⁾.

Durch Umsetzung von Ph(SMe)_2 mit MeBBr_2 und BBr_3 erhielt man MeB(SMe)_2 ¹⁴²⁾ und B(SMe)_3 ¹⁴³⁾.

Versuch 1

Darstellung von 3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan 5a (Verbesserung der Vorschriften nach²⁸⁾ und ¹²⁾)

In 180g (0.7mol) CH_3BBr_2 werden unter kräftigem Rühren anfangs bei RT, später bei $35^\circ\text{--}40^\circ\text{C}$, 265g (1.49mol) Rohsulfan ($\text{H}_2\text{S}_{5,5}$) im Verlauf von 2 h getropft. Um den entwickelten kräftigen HBr-Strom quantitativ von mitgerissenem CH_3BBr_2 zu befreien, ist ein auf -60°C gehaltener Intensivkühler aufgesetzt. Der Bromwasserstoff wird durch Einleiten in eine verdünnte KOH-Lösung neutralisiert. Anschließend erhitzt man 2 h auf 130°C und destilliert bei 10 Torr mit steigender Badtemperatur alles Flüchtige über eine 30cm Vigreux-Kolonne ab, bis sich Schwefelkristalle im unteren Teil der Kolonne bilden. Rohausbeute: 69.5g 5a (97%). Der zurückbleibende Schwefel wird noch heiß aus dem Reaktionsgefäß abgegossen, um die Reinigung des Reaktionskolbens zu erleichtern. Die Redestillation des Rohprodukts bei $52^\circ\text{C}/10$ Torr brachte 65.3g (0.44mmol) 5a (91%).

NMR-Daten von 5a:

$\delta^{11\text{B}}$ 70.5ppm, $\delta^{1\text{H}}$ 1.20ppm (o.LM)

Lit.: 70.3ppm²⁸⁾; 1.20ppm¹²⁾, Sdp. $53\text{--}54^\circ\text{C}/12$ Torr²⁸⁾.

IR-Spektrum von 5a:

2980s, 2900w, 2800w, 2120w, 1495s, 1300ss, 1105s, 1040ss, 980m, 870m, 835ss, 770ss, 750sh, 525ss, 486w, 390w, 355s.

Pyridin, Imidazol, H_2S , $HSMc$, Br_2 , $LiBu^t$ in Pentan, $LiBu^n$ in Hexan und tBuNCO .

Im Arbeitskreis standen zur Verfügung:

(Den Spendern sei an dieser Stelle recht herzlich gedankt)

$B(OMe)_3$ (M.Seitz), $MeB(SMe)_2$ (R.Goetze), $B(SMe)_3$ (W.Winterstein), $(Me_2NBCl)_2$ (H.Pommerening), $EtB(SMe)_2$ (D.Nölle), Bt_3 (B.Wrackmeyer), $SnMe_4$ (R.Goetze), $LiMe$ in Et_2O (H.Fußstetter), $^{10}B(OH)_3$ sowie ^{10}B .

Nach Literaturvorschriften wurden erhalten:

$MeBBr_2$ ^{38,a)}, $PhBCl_2$ ¹³⁸⁾, $(Me_3Si)_2S$ ¹³⁹⁾, $(Me_2SiS)_3$ ¹⁴⁵⁾, $(Me_2Si)_4S_2$ ¹⁴⁰⁾, H_2S_x ⁵¹⁾. N,N' -Diisopropylhydrazin wurde durch Freisetzen der Base

aus käuflichem Dihydrochlorid gewonnen. N,N' -Di(tert.-butyl)harnstoff wurde aus tBuNCO durch Addition von tBuNH_2 gewonnen¹⁴¹⁾.

Durch Umsetzung von $Ph(SMe)_2$ mit $MeBBr_2$ und BBr_3 erhielt man $MeB(SMe)_2$ ¹⁴²⁾ und $B(SMe)_3$ ¹⁴³⁾.

Versuch 1

Darstellung von 3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan 5a

(Verbesserung der Vorschriften nach²⁸⁾ und 12)

In 180g (0.7mol) CH_3BBr_2 werden unter kräftigem Rühren anfangs bei RT, später bei $35^\circ\text{--}40^\circ\text{C}$, 265g (1.49mol) Rohsulfan ($\text{H}_2\text{S}_{5,5}$) im Verlauf von 2 h getropft. Um den entwickelten kräftigen HBr-Strom quantitativ von mitgerissenem CH_3BBr_2 zu befreien, ist ein auf -60°C gehaltener Intensivkühler aufgesetzt. Der Bromwasserstoff wird durch Einleiten in eine verdünnte KOH-Lösung neutralisiert. Anschließend erhitzt man 2 h auf 130°C und destilliert bei 10 Torr mit steigender Badtemperatur alles Flüchtige über eine 30cm Vigreux-Kolonne ab, bis sich Schwefelkristalle im unteren Teil der Kolonne bilden. Rohausbeute: 69.5g 5a (97%). Der zurückbleibende Schwefel wird noch heiß aus dem Reaktionsgefäß abgegossen, um die Reinigung des Reaktionskolbens zu erleichtern. Die Redestillation des Rohprodukts bei $52^\circ\text{C}/10$ Torr brachte 65.3g (0.44mmol) 5a (91%).

NMR-Daten von 5a:

$\delta^{11\text{B}}$ 70.5ppm, $\delta^1\text{H}$ 1.20ppm (o.LM)

Lit.: 70.3ppm²⁸⁾; 1.20ppm¹²⁾, Sdp. $53\text{--}54^\circ\text{C}/12$ Torr²⁸⁾.

IR-Spektrum von 5a:

2980s, 2900w, 2800w, 2120w, 1495s, 1300ss, 1105s, 1040ss, 980m, 870m, 835ss, 770ss, 750sh, 525ss, 486w, 390w, 355s.

Versuch 2

Darstellung von 3,5-Dibrom-1,2,4,3,5-trithiadiborolan 5b

(In Abänderung der Vorschrift nach 9b)

In 250g (1mol) BBr_3 werden bei Raumtemperatur 267g (1.5mol) Rohsulfan ($\text{H}_2\text{S}_{5,5}$) unter kräftigem magnetischen Rühren im Verlauf von 4 h zugetropft. (Aufbau wie in Versuch 1). Wieder wurde der Reaktionskolben nach 14 Minuten von außen auf 35°C erwärmt. Die anschließende Destillation über eine 30cm Vigreux-Kolonne bei $45^\circ\text{C}/5 \cdot 10^{-2}$ Torr brachte 118g (0.425mol, 85%) 5b. Die Redestillation bei $40^\circ\text{C}/3 \cdot 10^{-2}$ Torr lieferte 112g (0.403mol, 81%) reines 5b.

NMR-Daten von 5b:

$\delta^{11}\text{B} = 58.3\text{ppm}$ (58.3ppm^{28}) (o.LM)

IR-Spektrum von 5b:

1015m, 1000s, 975s, 905s, 875s, 840sh, 830ss, 400sh, 390w, 265m

Versuch 3

Reaktion von 3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan 5a mit BBr_3

In 12,5g (50,0mmol) BBr_3 werden im Verlauf einer halben Stunde 7,4g (50,0mmol) 3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan 5a bei RT getropft. Unter geringer Wärmetönung und nach kurzzeitigem Erwärmen ($1\text{ h}, 35^\circ\text{C}$) läuft die Reaktion vollständig ab. Im ^1H -NMR-Spektrum des Reaktionsgemisches finden sich neben einem Signal bei 1.42ppm (3.2) (o.LM), das entstandenem MeBBr_2 zugeordnet werden kann¹⁰⁴), zwei Signale bei 1.25 und 1.20ppm im Verhältnis 3.27:1, d.h. 5ac:5a 6.5:1. Jenes bei 1.25ppm ist dem Trithiadiborolan

$\text{CH}_3\text{B}(\text{S}_3)\text{BBr}$ 5_{ab}, das bei 1,20ppm nicht abreagiertem 5_a zuzuordnen. Bei Einhalten der Stöchiometrie muß dem vorhandenen 5_a eine äquimolare Menge 5_b gegenüberstehen. Das ^{11}B -NMR-Spektrum verdeutlicht diesen Befund: Man findet drei Signale im gerundeten Verhältnis* 1:1:1 bei 71,5ppm, 63,5ppm und 57,8ppm. Diese können wie folgt zugeordnet werden:

71,5ppm : 5_a und 5_{ab}

63,5ppm : MeBBr_2

57,8ppm : 5_{ab} und 5_b

5_{ab} wurde auch massenspektroskopisch nachgewiesen:

m/e:	210	211	212	213	214	215	216
ber.:	5,3	43,5	95,2	51,5	100	9,3	12,2
gef.:	5,0	45,0	95,0	52,5	100	7,5	12,5

Bei Versuchen, das RK-Gemisch destillativ aufzutrennen, tritt eine Anreicherung von 5_b (<80%) im Rückstand auf. Im Destillat (55°C, 14 Torr, 7,2g) hingegen ist 5_a gegenüber 5_{ab} (80%:20%) angereichert. Eine Fraktionierung durch Kondensation bei 10°C/10⁻³ Torr führt ebenso zu einer Anreicherung von 5_a im Kondensat (<70%)⁶³).

Versuch 4

Umsetzung von 3,5-Di(tert.-butyl)-1,2,4,3,5-trithiadiborolan 5_c mit BBr_3

Die Komponenten werden in äquimolarer Menge (ca. 2mmol) in ein

* Die Integration von ^{11}B -NMR-Spektren liefert nur wenig aussagekräftige Werte, da die Signale oft zu breit und zu schlecht aufgelöst sind. Die Auswertung Halbhöhenbreite mal Höhe des Signals erbrachte ein Verhältnis von 1,24:1:1,03 in obiger Reihenfolge.

NMR-Röhrchen pipettiert. Die sofortige Untersuchung im ^1H -NMR-Spektrum zeigt die Bildung von $^t\text{BuBr}_2$ ($\delta^1\text{H} = 1,2\text{ppm}$ 5c; $1,14\text{ppm}$ $^t\text{BuBr}_2$). Nach dreistündigem Erwärmen auf 70°C sind die beiden Signale im ^1H -NMR-Spektrum gleich groß, d.h. ca. 50% der tert.-Butylgruppierungen waren ausgetauscht worden, die Reaktion somit vollständig im Sinne der $^t\text{BuBr}_2$ -Bildung abgelaufen. Darauf wurde ein BBR_3 -Überschuß zugegeben und weitere 2 h auf 70°C erhitzt. Das Protonen-NMR-Spektrum zeigt nun nur noch ein Signal für $^t\text{BuBr}_2$ ($\delta^1\text{H} = 1,14\text{ppm}$). Im ^{11}B -NMR-Spektrum finden sich drei Signale bei $68,2\text{ppm}$ ($^t\text{BuBr}_2$), $57,9\text{ppm}$ (5b) und $39,3\text{ppm}$ (BBR_3). Durch Kondensation bei RT, 10^{-2} Torr wurde $^t\text{BuBr}_2$ und überschüssiges BBR_3 von 5b abgetrennt. Durch vorsichtiges Einengen des Kondensats (-20°C , 15 Torr) konnte $^t\text{BuBr}_2$ auf über 90% angereichert werden. Wegen der geringen Substanzmenge war eine weitere Trennung nicht möglich.

NMR-Daten von $^t\text{BuBr}_2$ (in CH_2Cl_2): $\delta^1\text{H} = 1.14\text{ppm}$, $\delta^{11}\text{B} = 67,8\text{ppm}$.

Versuch 5

Versuch zur Darstellung eines gemischt-substituierten 3-Methyl-5-ethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolans

Zu 21g (100,0mmol) eines frisch äquilibrierten Gemisches (vergl. Versuch 8) von 5a mit 5b der angenäherten Zusammensetzung 1:8:1 (5a:5ab:5b) werden 9,8g (100,0mmol) Tris(ethyl)boran getropft. Nach 3-stdg. Erhitzen auf 150°C wurde das Leichtflüchtige bei Normaldruck (Sdp. 90°C) abdestilliert. Die ^{11}B -spektroskopische Untersuchung zeigte zwei Signale im Verhältnis 1:5 $\delta^{11}\text{B} = 86,9\text{ppm}$ (BEt_3) und $\delta^{11}\text{B} = 81,21\text{ppm}$ ($\text{Et}_2\text{BBR}_2^{104}$). Die Fraktionierung des Rückstandes ($\delta^{11}\text{B} = 71,5\text{ppm}$) an einer 75cm-Drehbandkolonne lieferte zwei Frak-

tionen: 2,81g bei 54°C/50 Torr und 4,5g bei 150°C/50 Torr mit identischem $\delta^{11}\text{B}$ 70,5ppm.

Aus den im Rückstand verbleibenden 6,9g konnten im Hochvakuum bei RT 2,66g einer farblosen Flüssigkeit abkondensiert werden, deren $\delta^{11}\text{B}$ -Wert (71,5ppm) und Analysendaten (ber.: C=22,35%, gef.: C=22,36% und ber.: H=4,87%, gef.: H=4,98%) für das Vorliegen des gewünschten Produkts 5ad zu sprechen schienen. Die massenspektroskopische Analyse (20eV-Spektrum, eingespritzt, Ballon 80°C) zeigte jedoch folgende Zusammensetzung:

m/e	148	162	176
	38,2%	30,7%	31,1%
	<u>5a</u>	<u>5ad</u>	<u>5d</u>

Die Protonenresonanzspektren sind schlecht aufgelöst und sehr komplex. Daher wurde auf eine Auswertung verzichtet.

Versuch 6

Versuch zur Darstellung eines gemischten 3-Methyl-5-dimethylamino-1,2,4,3,5-trithiadiborolans 5ae

Zu 24,9g (120,0mmol) eines Äquilibrierungsgemisches von 5a mit 5b (Versuch 8) wurden 8,4g (60,0mmol) $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ pipettiert. Die sofort einsetzende, stark exotherme Reaktion mußte durch Kühlung des RK-Gefäßes mit Eiswasser abgeschwächt werden. Nach 30 Min. wurde alles Leichtflüchtige abkondensiert (35°C/10⁻³ Torr). Es handelt sich hauptsächlich um 5a (<90%, identifiziert aus ^1H - und ^{11}B -NMR-Spektren). Im Rückstand verbleibt eine zitronengelbe Flüssigkeit, die mit griesigen, farblosen Kristallen durchsetzt ist.

Die ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchung dieser Lösung zeigt neben den Signalen der Ausgangsverbindungen 5ab $\delta^1\text{H}$ =1,25ppm und $\text{B}(\text{NMe}_2)_3$ $\delta^1\text{H}$ =2,53ppm ein Dublett im N-CH₃-Bereich und ein neues

Singulett bei 1ppm (5_{ce}). Die Destillation des von den Kristallen getrennten Filtrats liefert neben einem komplex zusammengesetzten Vorlauf, bestehend aus 5_a, 5_{ae} und 3 weiteren Verbindungen (bis 60°C/10mTorr) eine zweite Fraktion (64°C/10mTorr), die nach spektroskopischen Daten zu etwa 90% aus 5_{ae} besteht.

NMR-Daten von 5_{ae} (in CH₂Cl₂):

$\delta^1\text{H}$ 1,06ppm

2,82ppm
und 2,94ppm Rotationshinderung um die B-N-Bindung

$\delta^{11}\text{B}$ 46,2ppm und 69,0ppm

Der Destillationsrückstand zeigt im ¹H-NMR neben einem breiten Hauptsignal bei 2,85ppm zwei weitere, kleinere bei 1,07ppm und 1,23ppm.

Eine Untersuchung der Kristalle zeigte, daß es sich dabei nicht um reines [Br₂BNMe₂]₂ handelt.

C ₄ H ₁₂ B ₂ Br ₄ N ₂ (429,4)	C	H	N
ber.	11,2	2,8	6,5
gef.	15,9	3,5	7,5

Im ¹¹B-NMR-Spektrum fand man zwei Resonanzen im geschätzten Verhältnis von 5:1 bei 11,4ppm¹⁰⁵⁾ und 7,3ppm (in CH₂Cl₂).

Versuch 7

Umsetzung von "5_{cb}"* mit Tris(dimethylamino)boran

Zu 5,14g (20,0mmol) "5_{cb}"* werden 2,86g (20,0mmol) B(NMe₂)₃ in 10ml CH₂Cl₂ gelöst, pipettiert. Beim Erwärmen verfärbt sich die Mischung zunehmend nach zitronengelb. Nach 30 Min. Erwärmen (ca. 60°C) bilden sich beim Abkühlen weiße Kristalle in der gelben Lösung. Man frittet vom Kristallbrei ab und zieht alles Leichtflüch-

*Äquilibriumsgemisch aus 5_c und 5_b (1:1)

tige bei 10^{-2} Torr in eine auf -196°C gekühlte Falle. Die zurückbleibende Flüssigkeit wird bei $60^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr umkondensiert. Im Kondensat findet sich neben $\underline{\underline{\text{5ce}}}$ ($\delta^1\text{H}$ 2,96(1); 2,82(1); 1,14(3)ppm) wenig $\underline{\underline{\text{5c}}}$ (1,21ppm) und Verunreinigungen ($\underline{\underline{\text{5e}}}$, 2,80; 2,90ppm). Im Rückstand bleibt wieder eine größere Menge der Kristalle zurück, daneben $\underline{\underline{\text{5ce}}}$ und $\underline{\underline{\text{5e}}}$ ($\delta^1\text{H}$ 2,88(1); 2,71(1)ppm). Die Signallagen der N-CH_3 -Protonen sind stark lösungsmittelabhängig; ($\delta^1\text{H}$, je nach Verdünnung um $\pm 0,1\text{ppm}$). Eine saubere Fraktionierung mißlang, jedoch fand sich im Rückstand einer Redestillation bei $60^{\circ}\text{C}/10^{-3}$ Torr fast reines $\underline{\underline{\text{5ce}}}$ ($\delta^1\text{H}$ 2,89(1); 2,75(1) und 1,13(3)ppm).

Versuch 8

Ligandenneuverteilung zwischen 1,3-Dimethyl-1,2,4,3,5-trithia-
diborolan $\underline{\underline{\text{5a}}}$ und 3,5-Dibrom-1,2,4,3,5-trithiadiborolan $\underline{\underline{\text{5b}}}$

1,15g (7,7mmol) $\underline{\underline{\text{5a}}}$ werden bei RT mit 2,16g (7,7mmol) $\underline{\underline{\text{5b}}}$ vermischt und bei 120°C äquilibriert. Die Gleichgewichtseinstellung wurde ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach wenigen Minuten lag ein Gemisch von $\underline{\underline{\text{5a}}}$: $\underline{\underline{\text{5ab}}}$: $\underline{\underline{\text{5b}}}$ wie 21,2:57,6:21,2 vor. Nach 4-stündigem Erhitzen zeigte sich keine Veränderung der Signalintensitäten mehr. Im Gleichgewicht stellte sich das Verhältnis $\underline{\underline{\text{5a}}}$: $\underline{\underline{\text{5ab}}}$: $\underline{\underline{\text{5b}}}$ zu 12,05:75,9:12,05 ein.

NMR-Daten (o.LM):

$\delta^1\text{H}$: 1,2ppm $\underline{\underline{\text{5a}}}$; 1,25ppm $\underline{\underline{\text{5ab}}}$

$\delta^{11}\text{B}$: 71,5ppm $\underline{\underline{\text{5a}}}$, ($\underline{\underline{\text{5ab}}}$); 57,9ppm $\underline{\underline{\text{5b}}}$, ($\underline{\underline{\text{5ab}}}$)

Durch destillative Aufarbeitung bei $53^{\circ}\text{C}/10$ Torr verschiebt sich laufend die Gleichgewichtslage. Im Destillat wird $\underline{\underline{\text{5a}}}$ auf 90% angereichert, der Rückstand besteht aus fast reinem $\underline{\underline{\text{5b}}}$.

Versuch 9

Ligandenaustausch zwischen 3,5-Di(tert.-butyl)-1,2,4,3,5-trithia- diborolan $\underline{5c}$ und dem Dibromderivat $\underline{5b}$

Man vermischt 5,11g (22,0mmol) $\underline{5c}$ mit 6,11g (22,0mmol) $\underline{5b}$ und erhitzt das Gemisch für eine Stunde auf 160°C. Die Destillation bei 52°C/5·10⁻² Torr liefert 8,2g einer klaren Flüssigkeit, die spektroskopisch untersucht wird:

(LM:CH₂Cl₂) $\delta^1\text{H}$: 1,22ppm

$\delta^{11}\text{B}$: a) 75,53ppm (BC(CH₃)₃)

b) 57,36ppm B-Br im Verhältnis a):b) = 1,42:1

Die massenspektroskopische Analyse (15eV, Probe in 80°C warmen Ballon eingespritzt) zeigte nur Spuren des erwarteten gemischten Trithiadiborolans (m/e = 254, (¹¹B, ⁷⁹Br, ³²S)).

Versuch 10

Reaktion von Methyltrithiadiborolan $\underline{5a}$ mit tert.-Butyltrithia- diborolan $\underline{5c}$

Erhitzt man äquimolare Mengen von $\underline{5a}$ (2,96g, 20,0mmol) und $\underline{5c}$ (5,65g, 20,0mmol) 3 h auf 120°C und vergleicht mit einer unbehandelten Probe, so zeigen sich keine signifikanten Änderungen in den NMR-Spektren:

Ausgangsgemisch: $\delta^1\text{H}$ 1,19ppm BC(CH₃)₃ ohne LM
1,12ppm BMe

$\delta^{11}\text{B}$: 74 ppm BC(CH₃)₃ ohne LM
70,2ppm BMe

nach 24^h bei 100°C: $\delta^1\text{H}$: 1,23ppm BC(CH₃)₃ in CH₂Cl₂
1,18ppm BMe

$\delta^{11}\text{B}$: 74,8ppm BC(CH₃)₃ in CH₂Cl₂
70,5ppm BMe

Versuch 11

Darstellung von 3,5-Di(tert.-butyl)-1,2,4,3,5-trithiadiborolan $\underline{\underline{5c}}$
Zu 24,65g (88,8mmol) $\underline{\underline{5b}}$ in 50ml Pentan werden bei -20°C 111ml (177,6mmol) einer 1,6 molaren Lösung von $^t\text{Butyllithium}$ in Pentan unter starkem magnetischen Rühren getropft. Anschließend erwärmt man für eine Stunde auf 40°C . Man frittet vom entstandenen LiBr ab und zieht das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum in eine auf -196°C gekühlte Falle. Das Rohprodukt (16g, 68,97mmol, 77,6%) wird an einer 30cm Vigreux-Kolonnen redestilliert und liefert 11,8g (57,28%) $\underline{\underline{5c}}$.

NMR-Daten $\delta^1\text{H}$: 1,24ppm ohne LM

$\delta^{11}\text{B}$: 75,1ppm ohne LM

Versuch 12

Umsetzung von Dibromtrithiadiborolan $\underline{\underline{5b}}$ mit $^t\text{Butyllithium}$ im Mol-Verhältnis 1:1

Versuch zur Darstellung von 3-Brom-5- $^t\text{butyl}$ -1,2,4,3,5-trithiadiborolan

Die Umsetzung erfolgt analog Versuch 11.

Ansatz: 5,55g (20,0mmol) $\underline{\underline{5b}}$, 20,0mmol LiBu^t -Lösung, $f=1.6$, LM 15ml Pentan

Die fraktionierte Destillation liefert bei $50^{\circ}\text{C}/5 \times 10^{-2}$ Torr einen Hauptlauf, dessen spektroskopisch ermittelte Zusammensetzung ($\delta^1\text{H}$ 1,22ppm; $\delta^{11}\text{B}$ 57,5ppm und 75,73ppm im Verhältnis 1:1,5) auf ein Gemisch von $\underline{\underline{5c}}$ und $\underline{\underline{5cb}}$ hinweist. Durch Zugabe von weiterem $\underline{\underline{5b}}$ zu dieser Fraktion tritt eine Schulter am Signal bei $\delta^{11}\text{B}$ 57,5ppm auf. Dies ist als Hinweis auf $\underline{\underline{5cb}}$ zu deuten. Die massenspektroskopische Untersuchung liefert jedoch nur die Molekülmassen von $\underline{\underline{5b}}$ und $\underline{\underline{5c}}$ (20eV-Spektrum, eingespritzt, Ballon 80°C).

Versuch 13

Umsetzung von "Methylbromtrithiadiborolan" $\underline{\underline{5ab}}$ mit tert.-Butyl-lithium

Zu 21,3g (100,0mmol) eines frisch äquilibrierten Gemisches von $\underline{\underline{5a}}$ und $\underline{\underline{5b}}$ (Gehalt ca. 80% $\underline{\underline{5ab}}$) werden unter Rühren bei -60°C 63,7mmol LiBu^{t} in Pentan getropft.

Die destillative Aufarbeitung liefert 6,6g einer Fraktion bei $39^{\circ}\text{C}/10^{-2}$ Torr (70%) mit folgenden spektroskopischen Daten:

$\delta^1\text{H}$: 1,22ppm in CH_2Cl_2
 $\delta^{11}\text{B}$: 74,8ppm(a) in CH_2Cl_2 Verhältnis a:b = 0,5:1
 und 70,5ppm(b)

Das Massenspektrum zeigt die Molekulationen von $\underline{\underline{5c}}$ ($m/e=232$), $\underline{\underline{5ac}}$ ($m/e=190$) und $\underline{\underline{5a}}$ ($m/e=148$) im Verhältnis: $\underline{\underline{5c}}:\underline{\underline{5ac}}:\underline{\underline{5a}} = 0,128:1:1$

Analyse:	C	H
gef.:	26,18	5,38
ber. für $\underline{\underline{5ac}}$:	31,61	6,37

Unter Zugrundelegung der massenspektroskopischen Analyse berechnet man: C: 24,97% und H: 5,38% für das Gemisch. Dies ist eine gute Bestätigung der massenspektroskopisch ermittelten Zusammensetzung.

Darstellung ^{10}B -markierter Verbindungen:

Versuch 14

Darstellung von $^{10}\text{BBr}_3$ aus $^{10}\text{B(OH)}_3$

Die Umsetzung von $^{10}\text{B(OH)}_2$ zu K^{10}BF_4 erfolgt gemäß Zit.³⁵⁾. Die Ausbeuten liegen bei <90%. Die Fällung der H^{10}BF_4 mit K_2CO_3 ist der Hydroxidfällung vorzuziehen⁶³⁾.

Trockenes K^{10}BF_4 (2,5g; 20,0mmol) wird mit 13,34g (50,0mmol) AlBr_3 und 1,16g (20,0mmol) KF fein vermischt*. Es wird für eine Stunde auf

* Dem Reaktionskolben ist ein Kolonnenkopf mit Schlenkvorlage aufgesetzt.

95°C erwärmt und dann das Reaktionsprodukt durch Kühlen der Vorlage auf -196°C schlagartig ausgefroren. Das Rohprodukt wird über Hg von Br₂ befreit und liefert nach dem Umkondensieren 1,03g (41%) reines ¹⁰BBr₃. ($\delta^{11}\text{B}=39,3\text{ppm}$) (Lit: 30%³⁶).

Molekülion von ¹⁰BBr₃: (70 eV)

m/e :	247	248	249	250	251	252	253	254
	33,0	3,0	100	8,7	95,7	8,3	31,2	2,3

Weitere Versuche, die Ausbeute zu erhöhen, wie Einsatz von Lösungsmitteln (CBr₄, Weißöl) oder striktes Einhalten der 1:1-Stöchiometrie und Erhöhung der Temperatur erbrachten keine Verbesserung⁶³).

Versuch 15

Darstellung von ¹⁰BBr₃ aus den Elementen

57,4mmol amorphes ¹⁰B wird durch einen Druck von $3 \cdot 10^4 \text{kp/cm}^2$ zu Tabletten gepresst, die in einem Quarzrohr bei 740°C einem ca. 10 proz. Überschuß Br₂^{*} ausgesetzt werden. Mehrmaliges Kondensieren durch die Reaktionszone ist nötig, um die Ausbeute zu optimieren. Anschließend wird das Rohprodukt in der Kälte auf Hg kondensiert und einige Zeit immer wieder eingefroren und aufgetaut, um die heftige Reaktion zu dämpfen. Man erhält nach Umkondensieren des wasserklaren Produkts 4,1g ¹⁰BBr₃ (86%), 0,25 g ¹⁰B können aus der Reaktion zurückgewonnen werden.

$\delta^{10}\text{B}$ 39,4ppm (ohne LM)

Molekülion von ¹⁰BBr₃ (siehe Versuch 14)

* Käufliche Proben von Br₂ enthalten bis zu 5% Cl₂! Br₂ wird daher vor Verwendung auf ca. 70% eingeeengt.

Versuch 16

Darstellung von $\text{Me}^{10}\text{BBr}_2$ aus $^{10}\text{BBr}_3$

Zu 7,5g (32,0mmol) $\text{N}(\text{SiMe}_3)_3$ werden bei -196°C innerhalb von 15 Min. 11g (43,9mmol) $^{10}\text{BBr}_3$ getropft. Man läßt die Mischung auf-tauen, hält sie 1 h auf 0°C und erwärmt anschließend kurz auf 60°C . Man erhält durch Kondensation bei $\text{RT}/10^{-2}$ Torr 6,23g (76%) $\text{Me}^{10}\text{BBr}_2$.

NMR-Daten von $\text{Me}^{10}\text{BBr}_2$:

Molekülion von $\text{Me}^{10}\text{BBr}_2$: (20 eV)

$\delta^1\text{H}$: 1,4ppm	in CH_2Cl_2	m/e: 183	184	185	186	187	188
$\delta^{11}\text{B}$: 63,4ppm	in CH_2Cl_2	51,6	5,4	100	9,6	49,0	4,5
$\delta^{10}\text{B}$: 63,0ppm	in CH_2Cl_2						

Versuch 17

Darstellung von ^{10}B -markiertem 5a

8g (45,0mmol) "Rohsulfan" werden, wie unter Versuch 1 beschrieben, mit 6,15g (33,0mmol) $\text{Me}^{10}\text{BMeBr}_2$ umgesetzt. Die Destillation ($52^\circ\text{C}/10$ Torr) erbringt 2,13g (14,4mmol) entsprechend 87% ($^{10}\text{B}_2$)5a

NMR-Daten:

$\delta^1\text{H}$: 1,25ppm	ohne LM
$\delta^{11}\text{B}$: 71,4 ppm	ohne LM
$\delta^{10}\text{B}$: 71,4 ppm	ohne LM

Molekülion von ($^{10}\text{B}_2$)5a $(\text{CH}_3)_2^{10}\text{B}_2\text{S}_3$

m/e:	146	147	148	149	150
	100	20,4	14,5	2,5	0,5

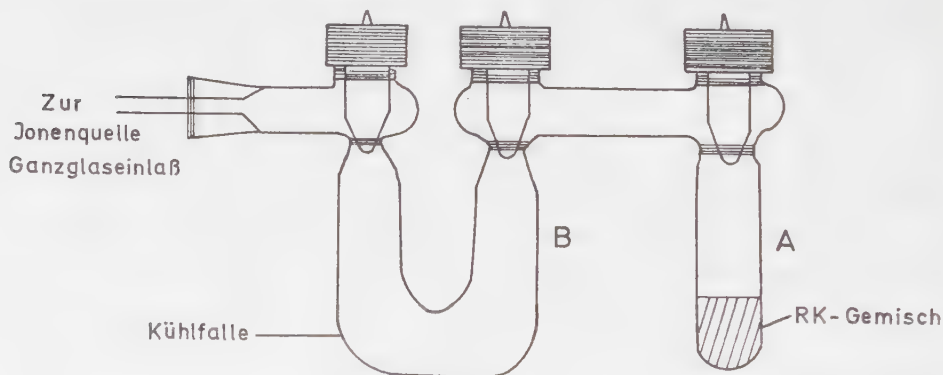
Zu den Versuchen 18 bis 25

Massenspektroskopische Untersuchung der Umsetzungen mit ^{10}B -markierten Verbindungen

Vorbemerkungen:

Als Reaktionsgefäße für nachfolgende Untersuchungen dienten ausschließlich Young-Rohre (A). Die Versuche wurden im mmol-Maßstab in Abwesenheit von Lösungsmitteln durchgeführt.

Die Reaktionsgemische wurden direkt am Massenspektrometer durch fraktionierte Kondensation aufgetrennt (B), und die einzelnen Fraktionen getrennt vermessen:



Die Messungen fanden, soweit möglich, in der Kälte statt, um Nebenreaktionen zu vermeiden. Unter den genannten Bedingungen traten keine nachträglichen Gleichgewichtsverschiebungen auf; daher verliefen praktisch alle Versuche eindeutig*. Alle Verbindungen wurden zusammenkondensiert bzw. -pipettiert. Die Aufnahme der Massenspektren erfolgte bei Untersuchung der Molekülonen mit niedriger Ionisierungsenergie (15eV, 20eV), um Fehlinterpretationen, die insbesondere von $(M-1)^+$ -Bruchstückbildung hervorgerufen werden können, möglichst zu vermeiden. Zur Bestimmung aktueller $^{10}\text{B}/^{11}\text{B}$ -Verhältnisse wurden 70eV und 100eV-Spektren aufgezeichnet. Dabei

* (siehe jedoch Versuche 20/21)

wurden Gemische vollständig verdampft und über eine Drossel durch einen Gaseinlaß zur Ionenquelle geführt. Die experimentellen Ergebnisse stützen dieses Vorgehen.

Die Tabelle 6 faßt die Versuche 18-25 zusammen. Als ^{10}B -Reaktand gilt jeweils die auf 90% ^{10}B -angereicherte Komponente. Die Spalten für die Reaktionsprodukte geben die (teilweise in Kap.2.3.2 abgebildeten) erwarteten Zusammensetzungen wieder, die experimentellen Intensitäten der Isotopenpeaks in den jeweiligen Molekulationen finden sich im Anschluß unter der jeweiligen Versuchsnummer aufgeführt. Diese Werte wurden größtenteils aus 15eV-Spektren gewonnen, die zur sichereren Auswertung 5-10 mal aufgezeichnet und stark gedehnt registriert wurden.

Um die Zuordnung der Muster zu erleichtern, sind in Tab.2 die jeweils kleinsten Massen der Molekülpeaks der entsprechenden Verbindung aufgeführt.

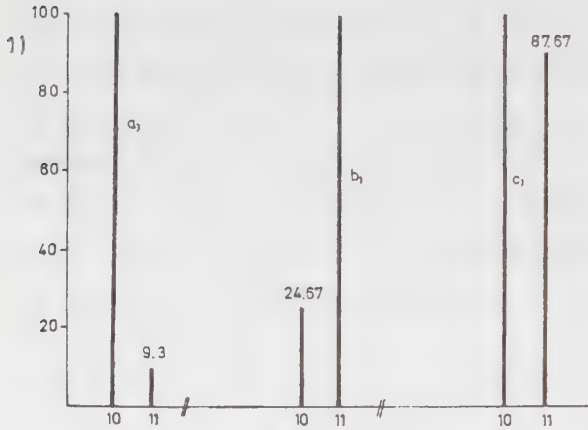
Die methodisch bedingten Schwankungen der peak-Intensitäten hielten sich im Rahmen von etwa $\pm 5\%$.

Allgemeine Hinweise zur Auswertung der Massenspektren:

Angegeben sind hier die reinen B-Isotopenpeaks, alle Muster von realen Verbindungen werden überlagert von ^{13}C , $^{33/34}\text{S}$, $^{79/81}\text{Br}$ usw.

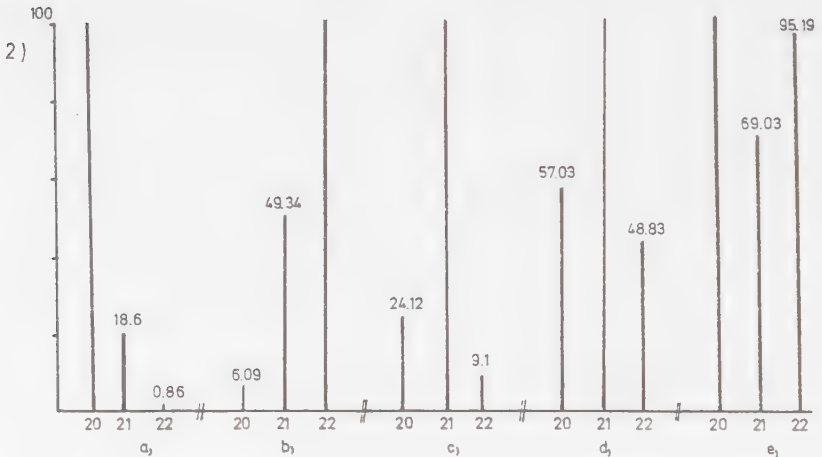
1) Verbindungen mit nur einem B-Atom zeigen:

- a) "reines" ^{10}B -Muster
- b) "reines" ^nB -Muster
- c) ein Gemisch aus a) und b)



2) Verbindungen mit zwei B-Atomen zeigen

- a) "reines" $2 \times {}^{10}\text{B}$ -Muster
- b) "reines" $2 \times {}^{11}\text{B}$ -Muster
- c) "reines" $1 \times {}^{10}\text{B}/1 \times {}^{11}\text{B}$ -Muster (nicht additiv!)
- d) statistische Verteilung gemäß dem Verhältnis ${}^{10}\text{B}:{}^{11}\text{B}$ für zwei B-Atome
- e) additive Überlagerung zweier spezieller Muster, z.B. a+b (1:1)
- f) ein Gemisch aus zwei oder mehreren dieser Muster



Tab. 6: Zu den Versuchen 18 - 25

Vers. - Nr.	^{10}B - Reaktand A	^{10}B - Reaktand B	Ansatz A:B	Reakt.-Be- dingungen T; t	Reakt.- produkt $\underline{\text{A}}; (\text{IOBax})$	Reakt.- produkt $\underline{\text{B}}; (\text{NBax})$ $^{10}\text{B}; ^n\text{B}=1:1$	$\frac{m/e}{\underline{\text{A}}}$	$\frac{m/e}{\underline{\text{B}}}$	$\frac{m/e}{\underline{\text{C}}}$	$^{10}\text{B}, ^{12}\text{C}, ^{79}\text{Br}, ^{81}\text{Br}$ NMR-Daten, spez. Ansatzform	Bemerkungen
18	$\underline{\text{Za}}$	BBr_3	1:1	100°C; 1 ^h	MeBBr_2	$\underline{\text{Zb}}$	183	210	274	^{10}B -Daten (s. Vers. 18)	
19	BBr_3	$\underline{\text{Za}}$	2:1	100°C; 1 ^h	$\underline{\text{Zb}}$	MeBBr_2	274	210	183	Darstellung von ^{10}B -mark. $\underline{\text{Zb}}$	
20	$\underline{\text{Za}}$	B(OR)_3	1:1	100°C; 2 ^h	MeB(OR)_2	$\underline{\text{Zf}}$	171	204	262	präparative Möglichk. (ROB) $\underline{\text{Zf}}$ darzustell. 31	
21	$\underline{\text{Za}}$	$\text{B(NR}_2)_3$	1:1	exotherm	$\text{Br}_2\text{B(NMe}_2)_2$	$\underline{\text{Zg}}$	212	239	204		
22	$\underline{\text{Za}}$	$\underline{\text{Zb}}$	1:1	80°C; 1 ^h	-	$\underline{\text{Zab}}$	-	210	-		
23	$\underline{\text{Za}}$	$\underline{\text{Za}}$	1:1	1-23 d, RT 60°C; 1 ^h 100°C; 1 ^h	-	$\underline{\text{Za}}$	-	146	-		
24	BBr_3	$(\text{MeBNMe})_3$	1:1	RT; 1 d	-	MeBBr_2	-	-	-	183	
25	BBr_3	$(\text{MeBS})_2\text{NMe}$ $\underline{\text{Zn}}$	2:1	RT; 1 d	$(\text{BrBS})_2\text{NMe}$	MeBBr_2	271	207	183	präp. Möglichk. 	



Experimentell erhaltene Muster wurden mit den berechneten verglichen. Bei guter Übereinstimmung erübrigt sich eine weitgehende Berechnung der prozentualen Zusammensetzung der Molekülonen aus Einzelverbindungen durch isotopenbereinigte Rechnung (vergl. Zit. 55).

Versuch 18*

A'	m/e	183	184	185	186	187	188	
MeBBr ₂		51,6	5,5	100	9,6	49,0	4,5	
B'	m/e	210	211	212	213	214	215	216
<u>5ab</u>		21,8	89,5	35,4	100	15,9	12,5	1,5
C'	m/e	274	nicht vermessen (5b)					

Versuch 19*

A'	m/e	274	275	276	277	278	279	280	281
<u>5b</u>		44,1	8,3	100	16,7	50,0	9,5	6,0	1,2
B'	m/e	210	211	212	213	214	215	216	
<u>5ab</u>		21,7	88,9	34,1	100	14,7	12,2	1,3	
C'	m/e	183	184	185	186	187	188		
MeBBr ₂		13,0	52,7	26,0	100	13,4	49,3		

¹⁰B-NMR-Spektren zu Versuch 19:

A: 42,7ppm (o.LM); B: 71,4ppm (LM:CH₂Cl₂); A': 58ppm (LM:CH₂Cl₂);
 B' 71,3ppm und 58ppm (LM:CH₂Cl₂); C': 65,7ppm (LM:CH₂Cl₂);
 A,A'B'(58ppm) stark; B,B'(71,3ppm), C' schwach.

Versuch 20*

A'	m/e	171	172	173
MeB(OBu ⁿ) ₂		100	19,5	1,7

Vermessen wurde (M₁₇₁⁻¹⁵)⁺ da M₁₇₁⁺ von Bruchstücken anderer Moleküle überlagert war.

B'	m/e	204	205	206	207	208
<u>5af</u>		55,6	100	22,9	14,4	2,2
C'	nicht vermessen (<u>5f</u>)					

* Bedingungen und Ansatz siehe Tab.2

Versuch 21*

A' m/e	212	213	214	215	216	217
Br ₂ BNMe ₂	52,3	21,2	100	38,7	47,9	19,2
B' m/e	239	240	241	242	243	244
<u>5be</u>	82,8	48,9	100	54,6	20,9	6,3
C' m/e	204	205	206	207		
<u>5e</u>	100	63,9	27,8	7,4		

Nach Zugabe von weiterem B(NMe₂)₃ ändert sich die isotope Zusammensetzung aller Komponenten, z.B.

C' m/e	204	205	206	207
<u>5e</u>	100	85,3	43,7	13,7

Versuch 22*

A' nicht untersucht (Ausgangsverbindung 5a)

B' m/e	210	211	212	213	214	215	216
<u>5ab</u>	24,1	91,8	34,3	100	15,4	13,7	1,2

C' nicht untersucht (Ausgangsverbindung 5b)

Versuch 23*

A' nicht untersucht (Ausgangsverbindung 5a)

B' m/e	146	147	148	149	150
1.Tag RT	100	95,7	77,6	15,3	9,2
60°C	100	96,1	77,6	15,8	9,1
100°C	100	94,8	74,8	15,7	8,9
4.Tag RT	70,9	100	55,1	14,7	6,0
12.Tag RT	62,3	100	51,0	14,7	6,0
23.Tag RT	58,5	100	46,1	14,4	5,6

C' nicht untersucht (Ausgangsverbindung 5a)

* Bedingungen und Ansatz siehe Tab.2

Versuch 24*

A' und B' wurden nicht untersucht. Es entstand ein Gemisch aus mono- und di-bromsubstituiertem $(Br_n Me_{3-n} B NMe)_3$ -Borazin.

C'	m/e	183	184	185	186	187	188
MeBBr ₂		15,2	56,9	29,7	100	13,6	47,7

Versuch 25*

A'	m/e	271	272	73	274	275	276	277
(BrBS) ₂ NMe		83,2	16,8	100	40,2	74,8	-	-

B' nicht aufgefunden $C_2H_6B_2BrNS_2$

C'	m/e	183	184	185	186	187	188
MeBBr ₂		13,7	50,4	26,2	100	17,4	41,9

Versuche zur Aminolyse von 3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan

Versuch 26 Umsetzung von Methyltrithiadiborolan 5a

In 4,44g (30mmol) 5a in 50ml Ether werden in 1 h eine Lösung von 2.79g (30mmol) Anilin in 10ml Ether getropft. Der entstehende weiße Niederschlag löst sich bei 0°C wieder auf. Bei Raumtemperatur fällt aus der Lösung N5e in schönen Nadeln aus. Nach 2 h Kochen unter Rückfluß wird N5e abgefrittet und zweimal bei 60°C/10⁻³ Torr sublimiert. Man erhält 4,33g (76%) N5e von Smp. 63°C.

NMR-Daten:

δ^1H : 7,23ppm (5) Multiplett, 0,58ppm (6) (CH_2Cl_2)
 $\delta^{11}B$: 54,8ppm (CH_2Cl_2)

$C_8H_{11}B_2NS_2$ (206,9)	C	H	N
Ber.:	46,43	5,36	6,77
Gef.:	46,40	5,41	6,69

* Bedingungen und Ansatz siehe Tab.2

Versuch 27 Umsetzung einer Mischung von Methyltrithiadiborolan $\underline{\underline{5a}}$ mit isoto-
penmarkierten $\overset{10}{B}_2 \cdot \underline{\underline{5a}}$ (1:1) mit Anilin

In 2mmol eines Gemisches von $\underline{\underline{5a}}$ mit $\overset{10}{B}_2 \underline{\underline{5a}}$ bekannter Isotopenzusammensetzung werden bei -70°C 2mmol Anilin pipettiert. Nach dem Auftauen zieht man entstandenes H_2S ab und untersucht massenspektroskopisch die Isotopenverteilung im Produkt $\underline{\underline{N5e}}$ (vergl. Versuche 14-25).

Molekülionenmuster des $\underline{\underline{5a}}/\overset{10}{B}_2 \underline{\underline{5a}}$ -Gemisches

m/e	146	147	148	149	150
Edukt	63,2	100	48	11.8	3
Produkt	64	100	49	13.9	

Molekülionenmuster von $\underline{\underline{N5e}}$

m/e	205	206	207	208	209
ber. Edukt	66,9	100	48,1	14,5	4,9
gef. Produkt	66,9	100	47,5	14,7	6,5

Versuch 28 Umsetzung von Methyltrithiadiborolan $\underline{\underline{5a}}$ mit tert.-Butylamin im Molverhältnis 1:1

Zu 5,77g (39mmol) $\underline{\underline{5a}}$ in 20ml Pentan werden bei -70°C in 1 h 2,85g (39mmol) tert.-Butylamin in 5ml Pentan getropft. Der gebildete weiße Niederschlag geht nach 2 h Kochen unter Rückfluß vollständig in Lösung. Das Lösungsmittel wird bei Normaldruck abdestilliert. Bei $42^\circ\text{C}/15$ Torr gehen 1.76g (79%) $\underline{\underline{1d}}$ als farblose, klare Flüssigkeit über. Bei $52^\circ\text{C}/10$ Torr erhält man 2,3g (42%) $\underline{\underline{5a}}$. Im Rückstand verbleiben 2,26g (91,5%) rohes $\underline{\underline{2d}}$. Eine Feststoffdestillation bei $70^\circ\text{C}/10^{-4}$ Torr zeigt keinen Reinigungseffekt. Man nimmt daher in 3ml Pentan auf und friert $\underline{\underline{2d}}$ bei -90°C aus. Die überstehende Lösung wird abpipettiert. Der zurückbleibende Kristallbrei wird dreimal bei $45^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr sublimiert. Man erhält 0,8g (32%) $\underline{\underline{2d}}$ in Form farbloser, quaderförmiger Kristalle vom Smp. 38°C .

Spektroskopische Daten:

<u>1d</u>	$\delta^1\text{H}$	0,47ppm(3), 0,90ppm(1), 1,26ppm(9), 4,17ppm(1)	
	(CH_2Cl_2)	B- CH_3	S- H
	$\delta^{11}\text{B}$	42ppm	(CH_2Cl_2)
			N-C(CH_3) ₃ N-H, breit

Die angegebenen Werte sind Mittelwerte, da alle Signale auf Grund von Rotationsisomerie zu ungleich besetzten Dubletts aufspalten*.

IR: 3400s, 2970ss, 2940sh, 2905sh, 2863sh, 2560w, 1485ss, 1450s, 1390s, 1365s, 1355sh, 1320s, 1290s, 1230ss, 1218sh, 1078w, 1058s, 1047sh, 1020s, 870w, 810w, 750w, 655w, 586s, 560m, 478w.

$\text{C}_5\text{H}_{14}\text{BNS}$ (131,1)	C	H	N	[cm ⁻¹]
	Ber.: 45,82	H 10,77	N 10,69	
	Gef.: 46,76	H 11,28	N 10,46	

<u>2d</u>	$\delta^1\text{H}$	4,80ppm(1), 1,23ppm(9), 0,63ppm(3)	CH_2Cl_2
	$\delta^{11}\text{B}$	40,7ppm	(CH_2Cl_2)

$\text{C}_{10}\text{H}_{26}\text{B}_2\text{N}_2\text{S}_2$ (260,1)				
	Ber.: C 46,18	H 10,08	B 8,31	N 10,77
	Gef.: C 42,98	H 9,35	B 8,06	N 10,04
nach Resublimation:	C 46,86	H 9,96	-	

Versuch 29 Umsetzung von 3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan

5a mit tert.-Butylamin im Molverhältnis 1:2

In 4,44g (30mmol) 5a in 10ml Pentan werden bei -68°C 4,39g (60mmol) tert.-Butylamin, in 10ml Pentan gelöst, in 30 Min. getropft. Der gebildete weiße Niederschlag geht nach 3 h Kochen unter Rückfluß weitgehend in Lösung. Man trennt vom Unlöslichen ab, verjagt das Lösungsmittel und erhält bei 47°C/10 Torr 2,46g (70,1%) 1d. Eine Feststoffdestillation bei 75°C/10⁻³ Torr liefert 1,2g (31%) 2d.

* Diskussion dieser NMR-Daten siehe Kap.3

Im Rückstand verbleibt ein zäher in CH_2Cl_2 und Et_2O schlechtlöslicher Kristallbrei (0,92g).

Versuch 30 Aminolyse von 3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan
5a mit Isopropylamin im Molverhältnis 1:1

In 5,86g (33,9mmol) 5a in 20ml Et_2O werden bei -70°C 2,34g (33,9 mmol) Isopropylamin in 5ml Et_2O getropft. Die H_2S -Entwicklung setzt beim Einengen verstärkt ein. Gleichzeitig fällt eine größere Menge eines farblosen Niederschlags aus. Man trennt vom Unlöslichen ab und destilliert das Lösungsmittel bei Normaldruck ab. Die Reaktionslösung zeigt im ^{11}B -NMR-Spektrum drei Signale bei $\delta^{11}\text{B}$ 70,5ppm, 54,6ppm und 42ppm im geschätzten Verhältnis 6 : 2 : 4 (5a, N5d und 1c). Die Destillation liefert bei $24^\circ\text{C}/15$ Torr 0,86g (43,6%) 1c. Die Hauptfraktion zeigt keinen einheitlichen Siedepunkt ($34-46^\circ\text{C}/15$ Torr). Im ^{11}B -NMR-Spektrum dieser Fraktion finden sich zwei Signale bei 70.5ppm und 42ppm im Verhältnis 5:1, (5a:1c). Im Rückstand verbleiben 5a und N5d im Verhältnis 2:1 ($\delta^{11}\text{B}$ 70,5ppm und 54,6ppm).

NMR-Daten von 1c

$\delta^1\text{H}$ 0.46(3), 0.9(1), 1.11(6), d, $J_{\text{CH}}=7$ Hz; 3.35(1), sept.
 BCH_3 SH N-C- CH_3 N-CH

$J_{\text{CH}}=7$ Hz; 4.03(1)ppm (o.LM)
 NH, breit

$\delta^{11}\text{B}$ 42ppm (o.LM)

$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{BNS}$ (117,0)

m/e	116	117	118	119
-----	-----	-----	-----	-----

Gef.:	23,4	100	5,7	5,8
-------	------	-----	-----	-----

Molmasse

Ber.:	22,8	100	6,1	4,6
-------	------	-----	-----	-----

Versuch 31 Reaktion von 3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan

5a mit Isopropylamin im Molverhältnis 1:2

Zu 5,86g (39,6mmol) 5a in 40ml Et₂O werden bei -60°C in 1 h 4,68g Isopropylamin in 10ml Et₂O getropft. Dabei bildet sich eine große Menge eines weißen Niederschlags, der bei 30 Min. Kochen unter Rückfluß nicht mehr in Lösung geht. Man frittet ab, befreit das Filtrat vom Lösungsmittel und erhält bei 24°C/15 Torr 1,76g (75,2%) 1c. Der abgetrennte Niederschlag wird bei 10⁻³ Torr getrocknet. Es handelt sich um 5,37g (91%) 2c vom Smp. 138° (Zersetzung).

NMR-Daten von 2c

$\delta^1\text{H}$: kein Spektrum wegen geringer Löslichkeit

$\delta^{11}\text{B}$: 17 ppm (CH₂Cl₂) Wert unsicher, siehe oben

IR: 3130ss, 3110ss, 3060ss, 2970m, 2925ss, 2860m, 2560w, breit
2350 sehr breit, 1560s, 1460s, 1440sh, 1390sh, 1380ss,
1362s, 1305ss, 1290ss, 1255w, 1225w, 1165w, 1120ss, 1020m,
1000m, 955ss, 830w, 790w, 730m, 630sh, 615ss, 535ss, 500w,
420w, 330m, 225s. [cm⁻¹]

C ₈ H ₂₄ B ₂ N ₂ S ₄	(298,2)	C	H	N
	Ber.:	32,22	8,11	9,40
	Gef.:	32,19	8,01	9,41

Molmasse gef.: m/e 298 (siehe auch Kap.3)

Versuch 32 Umsetzung von 3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan

5a mit Ethylamin im Molverhältnis 1:1

Zu 4,44g (30mmol) 5a in 25ml Ether werden bei -70°C 1.35g (30mmol) Ethylamin kondensiert. Der sofort gebildete Niederschlag löst sich beim Auftauen vollständig. Bei 2 h Rückflußkochen bildet sich wenig Unlösliches. Man trennt vom Unlöslichen ab, das Filtrat wird vom Lösungsmittel befreit und der zähflüssige Rückstand nach NMR-

spektroskopischer Untersuchung fraktioniert destilliert.

Das Reaktionsgemisch zeigt im ^{11}B -NMR drei Signale bei 70ppm, 53,8ppm und 42,5ppm im Verhältnis 4 : 16 : 1 ($\underline{5a}$: $\underline{N5c}$: $\underline{1b}$)

Nach einem geringen Verlauf (bis 67°C/20 Torr) ging die Hauptfraktion bei 76°C/20 Torr über. Diese Fraktion besteht aus $\underline{N5c}$, das mit etwa 5% $\underline{5a}$ verunreinigt ist.

NMR-Daten von $\underline{N5c}$

$\delta^1\text{H}$ 0,75(6); 1,08(3), t, $J_{\text{CH}}=7$ Hz, 3,38(3)ppm qu., $J_{\text{CH}}=7$ Hz (o.LM)
 B-CH_3 N-C-CH N-CH
 $\delta^{11}\text{B}$ 54ppm (o.LM); 54.7ppm(CH_2Cl_2 ; im Gemisch mit $\underline{5a}$)
 $\underline{1b}$ $\delta^{11}\text{B}$ 42,2ppm (Et_2O , RK-Gemisch)

Versuch 33 Reaktion von 3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan

$\underline{5a}$ mit Ethylamin im Molverhältnis 1:2

Zu 5,86g (39,6mmol) $\underline{5a}$ in 30ml Et_2O werden bei -70°C 3,57g (79,2mmol) EtNH_2 kondensiert. Es bildet sich sogleich eine große Menge eines gelblichen Niederschlags, der sich bei 10 Min. Kochen unter Rückfluß weitgehend auflöst. Man frittet vom Unlöslichen ab. Aus dem gelblichen Filtrat scheidet sich innerhalb von 2 h bei RT eine große Menge gelber und weißer Produkte ab. Man kondensiert alles Flüchtige bei 10^{-3} Torr ab. Das ^{11}B -NMR-Spektrum des Kondensats zeigt 5 Signale (in Et_2O) bei $\delta^{11}\text{B}$ 53,8ppm, 48ppm, 42,2ppm, 35,4ppm und 30,6ppm im geschätzten Verhältnis 4 : 1 : 1 : 1 : 1. Das Signal bei 53,8ppm kann gebildetem $\underline{N5c}$, das bei 42,4ppm $\underline{1b}$ bzw. monomerem $\underline{2b}$ und das bei 30,6ppm Bis(ethylamino)methylboran zugeordnet werden. Die sehr breiten Resonanzen bei 48ppm und 36ppm deuten auf ein gemischtes Diborylamin $\text{MeB}(\text{S}_x\text{H})\text{NEtMe}(\text{NHet})$ hin³⁹, wobei dem etwas größeren Signal bei 36ppm vermutlich sowohl Di(ethylaminomethylboryl)-ethylamin als auch N-Ethyl-B-methylborazin überlagert ist.

Nach Abdestillieren der Hälfte des Lösungsmittels ist die Resonanz

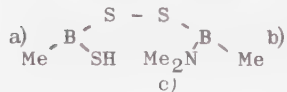
bei $\delta^{11}\text{B}$ 42,2ppm weitgehend verschwunden. Gleichzeitig entsteht weiteres Bis(ethylamino)methylboran ($\delta^{11}\text{B}$ 30,6ppm). Kurzes Erwärmen auf 80°C nach Verjagen des LM führt zur Bildung von N-Ethyl-B-methylborazin ($\delta^{11}\text{B}$ 35,7ppm). Die Resonanzen des asymmetrischen Diborylamins verschwinden dabei. Nach Abziehen der Hauptmenge des Aminoborans bei 10 Torr (18°C) wird eine Fraktion bei 73°C/10 Torr aufgefangen, die zu 70% aus N5c und 30% aus dem Alkylborazin neben wenig Bisaminoboran besteht. Zusammensetzung und Zuordnung werden durch das Massenspektrum dieser Fraktion gestützt.

Der zuerst abgetrennte Niederschlag besitzt keine einheitliche Zusammensetzung. Eine massenspektroskopische Untersuchung scheiterte an zu geringer Flüchtigkeit der Substanz.

Versuch 34 Umsetzung von 3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan

5a mit Dimethylamin a) im Molverhältnis 1:1

Zu 4,44g (30mmol) 5a in 30ml Et₂O werden bei -70°C 1,35g (30mmol) Dimethylamin kondensiert. Der sofort gebildete weiße Niederschlag geht beim Auftauen in Lösung. Nach 6 h bei RT fallen nochmals geringe Mengen (0,5g) eines unlöslichen Festkörpers an. Nach Abfritzen und Verjagen des größten Teils des Et₂O zeigt die Reaktionslösung im ¹H-NMR folgende Werte: a) 0,45ppm(1), b) 0,88ppm(1), c) 2,56ppm, Dublett(2). Dies könnte auf ein Produkt A hinweisen,



wobei sich das Dublett der N(CH₃)₂-Protonen aus der Rotationshinderung um die BN-Bindung (wodurch die magnetische Äquivalenz

dieser Protonen aufgehoben wird) erklärt. Engt man weiter ein, so erhält man einen bei 35°C zerfließenden Kristallbrei (5,25g). Durch Umkondensieren bei 70°C/10⁻³ Torr erhält man 4,2g einer zähflüssi-

gen Substanz, die bei RT wiederum Kristalle ausscheidet. Sie zeigt im ^{11}B -NMR neben den Signalen von $\underline{\underline{5a}}$ (70,7ppm, 50%) und $\underline{\underline{1f}}$ (42,3ppm, 25%) ein schlecht zu ortendes breites Signal bei ca. 8ppm (~25%), das weitgehend vom ersten Seitenband von $\underline{\underline{5a}}$ verdeckt ist. Das Protonenspektrum ist komplex (11 Resonanzen). Man kann nur die Signale von $\underline{\underline{5a}}$ (1.19ppm) und $\underline{\underline{1f}}$ 0.55ppm(3), 0.95ppm(1); 2,73ppm(6) zuordnen. (Weitere Signale bei 0,33; 0,42; 0,99; 2,5; 2,56; 2,6 und 2,65ppm). Die Auftrennung dieses Gemisches durch Kondensation bei $98^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr liefert 1.33g farblose Kristalle vom Smp. 84°C . Ihr ^1H -NMR-Spektrum (in CH_2Cl_2) zeigt neben den Signalen von $\underline{\underline{1f}}$ (0.49ppm(3), 0.92ppm(1), 2,67ppm(6) weitere Resonanzen bei 0.73ppm (sehr breit), 2,53ppm und 2,62ppm, die nicht zugeordnet werden können. Aus dem Rückstand werden bei $39^\circ\text{C}/50$ Torr 0,56g einer zähen Flüssigkeit abgetrennt, die im wesentlichen aus einem Gemisch von $\underline{\underline{5a}}$ (40%) und $\underline{\underline{1f}}$ (60%) besteht. $\delta^1\text{H}(\text{Et}_2\text{O})$: 1,19ppm($\underline{\underline{5a}}$); 0.56ppm(3); 0,93ppm(1), 2,74ppm(6) ($\underline{\underline{1f}}$).

Die Analyse des zuerst abgetrennten Unlöslichen deutet auf $\underline{\underline{2f}}$ hin, hat aber nur in grober Annäherung dessen analytische Zusammensetzung:

$\underline{\underline{2f}}$: $\text{C}_6\text{H}_{20}\text{B}_2\text{N}_2\text{S}_4$ (270,1)	C	H	N
Ber.:	26.68	7.46	10.37
Gef.:	24.26	7.26	8.22

Versuch 34 Umsetzung von 3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan
 $\underline{\underline{5a}}$ mit Dimethylamin b) im Molverhältnis 1:2

Wie vorstehend werden zu 4,44g (30mmol) $\underline{\underline{5a}}$, gelöst in 10ml Et_2O bei -70°C 2,7g (60mmol) Dimethylamin kondensiert. Es bildet sich zunächst weiß, beim Auftauen jedoch viel gelblich-weißer Nieder-

schlag, der bei 18 h Kochen unter Rückfluß teilweise in Lösung geht. Die destillative Aufarbeitung liefert bei 40°C/40 Torr (Redestillation 52°C/90 Torr) 0,98g (32%) 1f als wasserklare, bewegliche, äußerst hydrolyseempfindliche Substanz.

$\delta^1\text{H}$: 0,55ppm(3), 0,95ppm(1), 2,73ppm(6) (CH_2Cl_2)

$\delta^{11}\text{B}$: 42,4ppm (o.LM); 42,2ppm (CH_2Cl_2)

Eine weitere Fraktion (28°C/10 Torr) enthält neben ca. 20% 1f (NMR-Daten s.o.) 10% Bis(dimethylamino)methylboran $\delta^1\text{H}$ 0,16ppm(1), 2,62ppm(4). Zusätzlich finden sich Signale bei 0,53ppm, 0,79ppm, 2,78ppm und 2,9ppm, die nicht zugeordnet werden können.

Der Rückstand (4,5g) wurde, da er völlig unlöslich war und sich bis 120°C nicht veränderte, zunächst nicht weiter untersucht.

Versuch 35 Aminolyse von 3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan
5a mit Dimethylamin in Gegenwart von Trimethylamin im
Molverhältnis 1:2:2

Wie oben beschrieben, werden zu 4,44g (30mmol) 5a in 60ml Et_2O zuerst 3,55g (30mmol) Trimethylamin und anschließend 2,7g (30mmol) Dimethylamin kondensiert. Es entsteht ein hellgelber Niederschlag, der sich beim Auftauen unter kräftiger Gelbfärbung der Lösung auflöst. Nach Verjagen des Lösungsmittels wird im HV bis 100°C alles Flüchtige abkondensiert. Das Kondensat wird bei 100°C/10⁻³ Torr rekondensiert: Man erhält 2,13g eines Gemisches von 1f und Bis(dimethylamino)methylboran im Verhältnis 4:1 (aus ¹¹B-NMR). Daraus berechnet sich die Ausbeute an 1f zu 54%.

Als Kondensationsrückstand verbleiben 3.86g (95.3%) 2f vom Smp. 158-160°C.

IR: 3180w, 3160w, 3120ss, 3030m, 3000m, 2960s, 2940sh, 2930w, 2895w, 2825w, 2760w, 1450s, 1455s, 1440sh, 1422s, 1390s, 1309ss, 1300ss, 1290sh, 1260w, 1130s, 1120sh, 1013s, 990m,

965s, 955Sch, 945s, 928s, 897s, 800br,m, 673s, 645s, 530m,
346m, 270s, 230s [cm⁻¹]

C ₆ H ₂₀ B ₂ N ₂ S ₄	(270.1)	C	H	N
Ber.:		26.7	7.40	10.37
Gef.:		27.22	6.75	10.43

Molmasse gef.: m/e 270 (¹¹B)

Versuch 36 Darstellung von MeB(SH)NMePh, 1g

In 4.44g (30.0mmol) 5a werden bei -70°C 6.43g (60.0mmol) HNMePh, in 30ml Et₂O gelöst, getropft. Beim Auftauen fällt etwas Unlösliches an (0°C), das bei 3stdg. Kochen unter Rückfluß vollständig in Lösung geht. In der Kälte bildet sich wiederum ein Niederschlag. Man trennt ab, destilliert das LM bei RT vom Filtrat ab und fraktioniert mit einer 30cm-Vigreuxkolonne bei 10⁻² Torr. Man erhält 1.1g (21%) MeB(SH)NMePh, 1g, vom Siedepunkt 41°C. Weitere einheitliche Fraktionen wurden nicht erhalten.

NMR-Daten von 1g

δ¹H 7.17(5); 3.1(3); 1.15(1); 0.54(3) ppm (o.LM)

δ¹¹B 43.8 ppm (o.LM)

IR: 3400(br), 3060m, 3040m, 2940s, 2580w, 1595ss, 1580sh, 1490ss, 1470s, 1440s, 1385ss, 1305ss, 1280m, 1240ss, 1170w, 1120s, 1095m, 1080m, 1060ss, 1040s, 1020w, 910m, 880w, 860w, 770ss, 750s, 696ss, 620s, 610s, 550s, 540ss [cm⁻¹]

C ₈ H ₁₂ BNS	(165.1)	C	H	N
Ber.:		58.21	7.33	8.48
Gef.:		59.62	7.11	8.81

Versuch 37 Darstellung von MeB(SH)NC₅H₁₀, 1h

Wie oben werden 4.44g (30.0mmol) 5a mit 5.11g (60.0mmol) Piperidin umgesetzt. Nach Abtrennen vom Unlöslichen und Abziehen des LM destilliert bei 29°C/10⁻² Torr 1.36g (31.7%) MeB(SH)NC₅H₁₀, 1h, ab.

Weitere, einheitliche Fraktionen wurden nicht erhalten.

NMR-Daten von 1h

$\delta^1\text{H}$ 3.15(4); 1.56(6); 0.84(1); 0.55(3) ppm (CH_2Cl_2)

$\delta^{11}\text{B}$ 41.0 ppm (CH_2Cl_2)

$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{BNS}$ (143.06)

Sdp. $29^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr

Molmasse: gef.: m/e 143 (^{11}B)

Versuch 38 Darstellung von $^t\text{BuB}(\text{SH})\text{NH}^t\text{Bu}$ 1t⁵⁷⁾

In 2.32g (10.0mmol) 5c in 20ml Et_2O werden bei RT 1.46g (20.0mmol) t Butylamin, in 10ml Et_2O gelöst, getropft. Nach 24 h Kochen unter Rückfluß wird das LM bei Normaldruck abdestilliert. Die fraktionierende Destillation liefert bei $25^\circ\text{C}/8$ Torr 1.1g (63.6%)

$^t\text{BuB}(\text{SH})\text{NH}^t\text{Bu}$ 1t.

Weitere, einheitliche Fraktionen wurden nicht erhalten.

NMR-Daten von 1t

$\delta^1\text{H}$ 0.91(1); 1.28(1) ppm (CH_2Cl_2)

$\delta^{11}\text{B}$ 44.5 ppm (CH_2Cl_2)

$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{BNS}$ (173.13)

Molmasse gef.: m/e 173 (^{11}B)

Versuch 39 Umsetzung von Bis(methylthio)methylboran mit H_2NMe ⁵⁷⁾

In 3.60g (30.0mmol) $\text{MeB}(\text{SMe})_2$ in 20ml Et_2O werden bei -70°C 0.9g (30mmol) H_2NMe aufkondensiert. Man läßt bis 15°C auftauen und zieht alles Flüchtige in eine auf -196°C gekühlte Falle. Der feste, weiße Rückstand wird in 5ml Et_2O aufgenommen und bei RT nochmals alles Flüchtige in ein Schlenkröhrchen kondensiert. Von einem Teil des ersten Rückstandes wurde ^1H -NMR-Spektrum aufgezeichnet: $\delta^1\text{H}$ 0.47(1), 1.98(1) und 2.67(1)ppm. Dies spricht für die Anwesenheit von

$\text{MeB}(\text{SMe})\text{NHMe}$ 1i.

Der zweite Rückstand, der in CH_2Cl_2 nur teilweise löslich ist, zeigt Signale bei $\delta^1\text{H}$ 0.46(1) und 2.84(1) ppm (Hexamethylborazin), $\delta^{11}\text{B}$ 36ppm (20%) und $\delta^1\text{H}$ 0.27(1); 1.92(2) und 2.65(2)ppm (80%) ($\delta^{11}\text{B}$ 27ppm). Diese Signale werden einem lockeren Addukt von Methylmercaptan und/oder Methylamin an 1i zugeordnet. Der flüchtige Bestandteil zeigt im ^{11}B -NMR-Spektrum zwei Resonanzen (1:2) bei $\delta^{11}\text{B}$ 44.3 (1i) und 14.6ppm. Im Protonenspektrum dieser Lösung finden sich Signale bei $\delta^1\text{H}$ 0.30(0.5); 1.92(1.14), 2.68(1.7); diese deuten auf gemischte Addukte von Mercaptan und Amin an 1i und MeB(SMe)_2 hin (vergl. 3.4.2.1). Auf eine weitere präparative Aufarbeitung wurde verzichtet.

Versuch 40 Darstellung von $\text{MeB(SMe)NH}^i\text{Pr}$, 1k

In 2.40g (20.0mmol) MeB(SMe)_2 in 20ml Et_2O werden 1.2g (20.0mmol) $^i\text{Propylamin}$ bei -70°C getropft. Nach Auftauen und Abdestillieren des LM wurde das Rk-Gemisch an einer 1m-Drehbandkolonne fraktioniert. Man erhält nur eine Fraktion vom Sdp. $46^\circ\text{C}/14$ Torr. Die spektroskopische Untersuchung zeigt, daß 30 Proz. der Ausgangsverbindung im Gemisch mit 1k zurückerhalten wurden. Offenbar läuft die Reaktion bei Raumtemperatur zu langsam ab, so daß mit dem LM auch ein Drittel des Amins abgezogen wurde. Daher wurde auf Elementaranalysen verzichtet.

NMR-Daten von 1k

$\delta^1\text{H}$ 0.43(3); 1.93(3); 1.06d(6); 3.43 sept. (1) ppm (CH_2Cl_2)
 $\delta^{11}\text{B}$ 42.8ppm (CH_2Cl_2)
 $\text{C}_5\text{H}_{14}\text{BNS}$ (131.05)

Versuch 41 Darstellung von ^tButylamino(methylthio)methylboran, 11

- a) In 2.4g (20.0mmol) MeB(SMe)₂ in 20ml Et₂O werden bei -70°C 1.46g (20mmol) ^tButylamin, in 5ml Et₂O gelöst, getropft. Nach dem Auftauen wird unter Rückfluß erhitzt. Das LM wird bei ⁿP abdestilliert und der Rückstand fraktioniert. Man erhält bei 62°/55 Torr 2.4g (83%) reines MeB(SMe)NH^tBu, 11.
- b) 6.2g (35.7mmol) N,N'-Di(tert.-butyl)harnstoff in 25ml Et₂O werden mit 4.3g (35.7mmol) MeB(SMe)₂ versetzt. Da keine Reaktion feststellbar ist, wird das Lösungsmittel bei 10 Torr abgezogen und das Gemisch 3 h auf 140-160°C erhitzt. Bei einer fraktionierten Kondensation bei 10⁻³ Torr sammelt sich in der Vorlage 4.9g rohes 11. Nochmalige Kondensation bei 20°C 10⁻² Torr lieferte 4.73g (91%) 11, Sdp. 62°C/55 Torr.

NMR-Daten von 11

δ¹H 0.47(3); 1.92(3); 4.0(1); 1.27(9) ppm (CH₂Cl₂)

δ¹¹B 43.4 ppm (CH₂Cl₂)

C ₆ H ₁₆ BNS	(145.07)	C	H	N
Ber.:		49.68	11.03	9.66
Gef.:		47.88	11.26	9.41

Versuch 42 Darstellung von N,N'-Diisopropylhydrazino-methylthio-methylboran, 7

Zu 3.6g (30.0mmol) MeB(SMe)₂ werden bei -70°C 3.48g Diisopropylhydrazin, in 15ml Et₂O gelöst, getropft. Nach dem Auftauen und Verjagen des LM im Vakuum wird die Mischung 1 h auf 140°C erhitzt. Anschließend wird das Gemisch fraktioniert. Man erhält bei 29°C 10⁻³ Torr 4.8g (85.0%) reines MeB(SMe)NⁱPrNHⁱPr, 7

NMR-Daten von 7

$\delta^1\text{H}$ 0.50(3); 1.92(3); 0.91d(6); 1.08d(6); 3.70 sept (1), 3.25m
(2) ppm (CH_2Cl_2)

$\delta^{11}\text{B}$ 45.8ppm (CH_2Cl_2)

$\text{C}_8\text{H}_{21}\text{BN}_2\text{S}$ (188,1)

Molmasse gef.: m/e 188 (^{11}B)

Versuch 43 Umsetzung von $^t\text{BuB}(\text{SMe})_2$ mit H_2NEt (1:1)

- a) Zu 0.9g (5.56mmol) $^t\text{BuB}(\text{SMe})_2$ werden bei -78°C 0.25g EtNH_2 pipettiert. Nach dem Auftauen wird 30 Min. auf 40°C erwärmt, wobei sich das feste Reaktionsprodukt verflüssigt. Durch Umkondensieren (RT, 10^{-2} Torr) erhält man 1.06g einer farblosen Flüssigkeit, der keine einheitliche Zusammensetzung zukommt (siehe 3.4.2.2 Seite 100).

NMR-Daten des Reaktionsgemisches:

Meßtemperatur 70°C : $\delta^1\text{H}$ 1.17; 2.05; 3.58; 3.15q; 132t; ppm (CH_2Cl_2)
genaue Intensitätsverhältnisse können wegen Überlagerungen nicht angegeben werden.

$\delta^{11}\text{B}$ 60.5ppm (10%); 44.8ppm (50%); 42.1ppm (30%); 31.8ppm (10%).

Das Signal bei 44.8ppm kann 1v zugeordnet werden.

- b) Eine Wiederholung dieses Versuchs in 15ml CH_2Cl_2 lieferte identische Produktverteilung

Ansatz: 1.89g (11.64mmol) $^t\text{BuB}(\text{SMe})_2$
0.52g (11.64mmol) H_2NEt

LM: CH_2Cl_2

Im Massenspektrum des vom LM befreiten Reaktionsgemisches finden sich die Molekülonen von $\text{B}(\text{SMe})_3$ (m/e 152); $^t\text{BuB}(\text{SMe})\text{NHet}$ 1v (m/e 159), $^t\text{BuB}(\text{NHet})_2$ (m/e 156) und $(\text{MeS})_2\text{B}(\text{NHet})$ (m/e 149) im Verhältnis (15eV-Spektrum) 159:152:148 = 2:1:1.

Die Masse 156 ist zu ca. 5% vertreten.

Dieser Befund macht deutlich, daß das Massenspektrum für quantitative Aussagen wenig brauchbare Werte liefert (siehe ^{11}B -NMR-Daten). Weitere Zugabe von EtNH_2 (ca. 50mg) führt zum Verschwinden des $\text{B}(\text{SMe})_3$ -Signals im ^{11}B -NMR-Spektrum. Die Resonanzen bei 42.1 und 31.8ppm wachsen dadurch bis zu einem 1:1:1 Verhältnis (44.8:42.1:31.8) an.

Versuch 44 Umsetzung von $^t\text{BuB}(\text{SMe})_2$ mit $^i\text{Propylamin}$ (1:1)

In einem NMR-Röhrchen werden 0.21g (1.2mmol) $^t\text{BuB}(\text{SMe})_2$ bei -75°C mit 0.071g (1.2mmol) $^i\text{PrNH}_2$ versetzt. Nach dem Auftauen und kurzem Evakuieren auf 10 Torr (Entfernen von CH_3SH) wird das Gemisch mit Chlorbenzol aufgenommen und NMR-spektroskopisch untersucht. In Analogie zu vorstehendem Versuch zeigt das ^{11}B -NMR-Spektrum 4 Signale im Verhältnis 1:3:3:1 mit $\delta^{11}\text{B}$ 60.65(1) ppm; 44.9(3) ppm; 41.45(5) ppm und 30.75(1) ppm. Das Massenspektrum enthält die Molekulationen von $\text{B}(\text{SMe})_3$ (m e 152); $(\text{SMe})_2\text{B}(\text{NH}^i\text{Pr})$ (m e 163); $^t\text{BuB}(\text{SMe})\text{NH}^i\text{Pr}$ 1w (m e 173); $^t\text{BuB}(\text{NH}^i\text{Pr})_2$ (m e 184). Die Intensitätsverhältnisse von ^{11}B -NMR und MS stimmen wiederum nur schlecht überein.

Die Protonenspektren bei erhöhter Meßtemperatur zeigen starke Signalüberlagerungen im ^iPr ^tBu -Bereich sowie im SMe und NH CH-Bereich.

$\delta^1\text{H}$ = 0.87; 1.07d; 1.12; 2.02; 3.45 multipl.; ppm (ClBz)
2.23ppm (ClBz)

Die Signale bei 1.07ppm; 1.12ppm; 2.02ppm; 3.45ppm werden 1w zugeordnet, da nach Zufügen von weiterem Amin die Signale bei 0.87 und Schultern an anderen Signalen dem Bisaminoboran zugeordnet werden können. Das Signal bei 2.23ppm verschwindet und kann daher $\text{B}(\text{SMe})_3$ zugeordnet werden.

Versuch 45 Darstellung von ${}^t\text{BuB}(\text{SMe})\text{NH}{}^t\text{Bu}$, 1x

In 1.62g (10.0mmol) ${}^t\text{BuB}(\text{SMe})_2$ in 20ml CH_2Cl_2 werden 0.8g (11mmol) $\text{H}_2\text{N}{}^t\text{Bu}$ bei -70°C getropft. Nach dem Auftauen und einer Destillation an einer 75cm Drehbandkolonne ($72^\circ\text{C}/12$ Torr) sind noch ca. 20% der Ausgangsverbindung nachweisbar. Daher werden weitere 0.8g $\text{H}_2\text{N}{}^t\text{Bu}$ zugefügt und nach 3 h Kochen unter Rückfluß das überschüssige Amin abgezogen. Man erhält als Rückstand reines 1x, weshalb auf eine weitere Destillation verzichtet wurde.

NMR-Daten von 1x

$\delta^1\text{H}$ 0.99(9); 1.30(9); 2.30(3); 4.18(1) ppm (CH_2Cl_2)
 $\delta^{11}\text{B}$ 43.7ppm (CH_2Cl_2)

$\text{C}_9\text{H}_{22}\text{BNS}$	(187.16)	C	H	N
Ber.:		57.76	11.85	7.48
Gef.:		57.40	11.80	7.56

Molmasse gef.: m/e 187 (^{11}B)

Versuch 46 Darstellung von 2,3,5-Hexamethyl-2,3,5,1,4-trisiladithiolan 8c

Eine Mischung von 7.22g (24.54mmol) Oktamethyltetrasiladithian 8d und 4.39g (16.2mmol) Hexamethyltrisilatrithiin 8b in 5ml CH_2Cl_2 wird, mit 1ml Pyridin versetzt, drei Tage auf 70°C erhitzt. Die Destillation lieferte 8.53g (73.5%) 8c bei $37-39^\circ\text{C}/5 \cdot 10^{-2}$ Torr.

NMR-Daten von 8c

$\delta^1\text{H}$ 0.58(1)ppm; 0.45(2)ppm in CH_2Cl_2

IR-Spektrum: 2980s, 2900s, 2790w, 1400s, 1245ss, 1020w, 835s, 20ss, 805s, 775s, 760m, 725m, 690m, 665ss, 500ss, 435ss, 380m [cm^{-1}]

$C_6H_{18}S_2S_3$ (238.6) C H
Ber.: 30.20 7.60
Gef.: 29.88 6.84

Molmasse: gef.: m/e 238

Versuch 47 Darstellung von 2,3-Tetramethyl-5-phenyl-1,4,2,3,5-
disiladithiaborolan 9

Zu einer Aufschlammung von 4.24g (14.3mmol) Oktamethyltetrasiladithian 8d in 25ml CH_2Cl_2 werden bei $-196^\circ C$ 2.27g (14.3mmol) $PhBCl_2$ in 5ml CH_2Cl_2 gelöst, getropft. Nach dem Auftauen wird vom Unlöslichen abgetrennt, das Filtrat vom LM befreit und der Rückstand bei $60^\circ C$ Badtemp. und 10^{-4} Torr sublimiert. Man erhält 1.98g (51.6%) 9 vom Schmp. $54-55^\circ C$.

NMR-Daten von 9

δ^1H 8.11(2)ppm, 7.39(3)ppm, 0.49(12)ppm (CH_2Cl_2)

$\delta^{11}B$ 65.5ppm (CH_2Cl_2)

IR-Spektrum: 3090w, 3070w, 3050w, 3030w, 3020w, 2980m, 2895w, 2780w, 1600w, 1590s, 1440m, 1430s, 1400m, 1365m, 1350m, 1310w, 1248s, 1240sh, 1210s, 1195ss, 1180s, 1000w, 955m, 930m, 912s, 883m, 856ss, 834s, 808ss, 770s, 750s, 730w, 695ss, 675s, 652m, 620ss, 550m, 538ss, 500ss, 418s [cm^{-1}]

$C_{10}H_{17}BS_2Si_2$ (268.4) C H
Ber.: 44.75 6.38
Gef.: 46.51 6.73

Molmasse: Gef: m/e 268 (^{11}B)

Versuch 48 Darstellung von 4,5-(Bisdimethylamino)-2-dimethyl-
1,3,2,4,5-disiladiborolan 10

0.87g (5mmol) $Cl_2B_2(NMe_2)_2$ in wenig CH_2Cl_2 werden mit 1.19g (5.0 mmol) Hexamethyldisiladithiolan 8c bei $-30^\circ C$ versetzt. Nach dem Auftauen erhitzt man 20 h auf $60^\circ C$. In der Tiefkühltruhe fielen farblose Kristalle aus, die mit Penten gewaschen und bei $60^\circ C/10^{-2}$ Torr

zweimal sublimiert werden. Ausbeute: 0.79g (68%) 10 vom

Smp. 108-109°C.

NMR-Daten

$\delta^1\text{H}$ 2.97(1)ppm; 2.93(1)ppm; 0.58(1)ppm in CH_2Cl_2

$\delta^{11}\text{B}$ 45.1ppm (in CH_2Cl_2)

IR-Spektrum: 3000m, 2980w, 2930ss, 2880m, 2860m, 2780m, 1525s,
1500s, 1460s, 1450s, 1410sh, 1405ss, 1385ss, 1250sh,
1245s, 1195sh, 1185s, 1160sh, 1155s, 1122s, 1050m,
1025br,m, 987s, 973ss, 890w, 880w, 855m, 838ss, 812ss,
770ss, 675ss, 585m, 570m, 522m, 495w, 468w, 450m,
310br,m [cm^{-1}].

$\text{C}_6\text{H}_{18}\text{B}_2\text{N}_2\text{S}_2\text{Si}$ (232.1)

Ber.: 31.05 7.82 12.07

Gef.: 28.84 7.79 12.14

Molmasse gef.: m/e 232 (^{11}B)

Versuch 49 Darstellung von 2,3,5,6-Tetrakis(dimethylamino)-1,4-
dithiatetaborinan 11

Zu 1.5g (7.2mmol) $\text{Cl}_2\text{B}_2(\text{NMe}_2)_2$ in 10ml Pentan wird bei -60°C eine
Lösung von 0.56g (5.59mmol) Hexamethyltrisiladithiolan 8c, in 10ml
Pentan, getropft. Nach dem Auftauen und Abziehen des LM wird nach
Zufügen von einem Tropfen Pyridin 3 h auf 140°C erhitzt. Beim Abküh-
len bildet sich ein Kristallkuchen, der bei 110°C/10⁻³ Torr subli-
miert. Man erhielt 0.73g (72%) 11 vom Smp. 153°C

NMR-Daten von 11

$\delta^1\text{H}$ 2.92(1)ppm, 2.85(1)ppm in CH_2Cl_2

$\delta^{11}\text{B}$ 44.4ppm in CH_2Cl_2

IR-Spektrum 3000sh, 2990m, 2920ss, 2880s, 2840s, 2790m, 1500ss,
1495sh, 1450s, 1430sh, 1400ss, 1385sh, 1198ss, 1148ss,
1105ss, 1058m, 1052sh, 1030w, 1020w, 983br,ss, 900m,
892m, 865s, 800sh, 796s, 790s, 642m, 638m 565w, 560w,
505m, 482s, 465m, 408m, 360w, 300br,m, [cm^{-1}].

$C_8H_{24}B_4N_4S_2$	(283,7)	C	H	N
Ber.:		33.87	8.53	19.75
Gef.:		32.89	8.23	19.58

Molmasse gef.: m/e 284 (^{11}B)

Versuch 50 Tert.-butyl-bis(methylthio)boran 3b

Eine Lösung von 21.6g (142.0mmol) $B(SMe)_3$ in 50ml Pentan wird unter kräftigem Rühren tropfenweise mit 96.6ml einer 1.47m $LiBu^t$ -Lösung in Pentan versetzt. Nach Abklingen der exothermen Reaktion filtriert man vom Unlöslichen ab. Nach dem Einengen des Filtrats (10 Torr, 20°C) erhält man nach zweimaliger Destillation durch eine 50cm Drehbandkolonne zwei Fraktionen vom Siedepunkt 74-76°C/15 Torr (4.61g) und 77°C/15 Torr (7.0g, 31%) 3b

NMR-Daten von 3b

δ^1H 1.10(3), 2.28(2)ppm (in CH_2Cl_2)

$\delta^{11}B$ 68ppm (in CH_2Cl_2)

$C_6H_{15}BS_2$	(162,1)	C	H
-----------------	---------	---	---

Ber.: 44.45 9.33

Gef.: 45.22 9.29

Molmasse gef.: m/e 162 (^{11}B , ^{32}S)

Versuch 51 Di(tert.-butyl)methylthioboran 3c

In 11.2g (74.0mmol) $B(SMe)_3$ in 10ml Pentan tropft man bei RT unter Rühren 100ml einer 1.47m $LiBu^t$ -Lösung. Nach Abklingen der exothermen Reaktion wird 30 min. unter Rückfluß erwärmt. Die destillative Aufarbeitung des Filtrats über eine 50cm Drehbandkolonne liefert drei Fraktionen bei 11 Torr: 69-72°C, 72-73°C, 73-74°C, deren Redestillation bei 45 Torr 3c bei 104°C ergab. Gesamtausbeute 10.6g

(95%). Gemäß ^1H -NMR-Untersuchung enthielten auch mehrmals redestillierte bzw. kondensierte Proben bis zu 5% $\text{B}(\text{Bu}^t)_3$ 12a und $^t\text{BuB}(\text{SMe})_2$ 3b. Auf eine Elementaranalyse wurde daher verzichtet.

NMR-Daten von 3c

$\delta^1\text{H}$ 1.12(6); 2.18(1)ppm (in CH_2Cl_2)
 $\delta^{11}\text{B}$ 77 ppm (in CH_2Cl_2)
 $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{BS}$ (172.1) Molmasse gef.: 172 (^{11}B)

Versuch 52 Tris(tert.-butyl)boran 12a

a) aus $\text{B}(\text{SMe})_3$:

6.04g (40.0mmol) $\text{B}(\text{SMe})_3$ werden unter kräftigem Rühren zu 80ml einer 1.47m LiBu^t -Lösung in Pentan so schnell zugetropft, daß die Mischung zum Kochen unter Rückfluß kommt. Nach Abklingen der Reaktion trennt man vom Unlöslichen ab und verjagt bei 10 Torr und 20°C das Pentan. Der zähe Rückstand wurde viermal bei 30°C Badtemperatur und 0.1 Torr sublimiert. Nach ^1H -NMR-Analyse lag danach ein mindestens 98 proz. reines $\text{B}(\text{Bu}^t)_3$ 12a vor. Die Elementaranalyse ergab wegen der Empfindlichkeit der Substanz keine voll befriedigenden Werte.

NMR-Daten von 12a

$\delta^1\text{H}$ 1.13ppm (in CH_2Cl_2)
 $\delta^{11}\text{B}$ 82.5ppm (in CH_2Cl_2)
 $\delta^{13}\text{C}$ 30.3(1), 31.5(3)ppm (in CDCl_3)

IR-Spektrum: 3010sh, 2995sh, 2985sh, 2940ss, 2860ss, 1475ss, 1390s, 1362s, 1310m, 1240m, 1192s, 1175sh, 1160m, 1100w, 1032m, 935s, 890s, 828w, 710w, 680w, 530br,w. [cm^{-1}]

b) aus $\text{B}(\text{OMe})_3$:

Wie vorstehend werden 100ml einer 1.57m LiBu^t -Lösung vorgelegt und mit 5.4g (52.3mmol) $\text{B}(\text{OMe})_3$ umgesetzt. Vom Filtrat entfernt man bei 10 Torr das Pentan. Aus dem Rückstand destillieren bei 70°C Badtem-

peratur/10 Torr 5.3g (56%) $B(Bu^t)_3$ 12a vom Smp. 53-54°C

$C_{12}H_{27}B$ (182.2)	C	H	B
Ber.:	79.12	14.94	5.93
Gef.:	82.54	15.29	5.75

Versuch 53 NMR-Versuch zur Bildung von 12a aus $B(OMe)_3$ -

Zu 0.21g (2mmol) $B(OMe)_3$ werden bei -196°C 3ml einer 1.47m $LiBu^t$ -Lösung gegeben. Nach dem Auftauen wird aus der überstehenden Lösung eine NMR-Probe genommen. Das ^{11}B -NMR-Spektrum dieser Probe zeigt zwei Signale bei $\delta^{11}B$ 82ppm 12a und 18.2ppm $B(OMe)_3$ im Verhältnis 2:1. Es finden sich keine Hinweise auf $(^tBu)_2BOMe$ oder $^tBuB(OMe)_2$.

Versuch 54 Tris(tert.-butyl)boran 12a aus $B(OBu^n)_3$ -

50ml einer 1.57m $LiBu^t$ -Lösung in Pentan wird bei -78°C 6g (26.0mmol) $B(OBu^n)_3$ zugetropft. Nach Abtrennen des Unlöslichen und Verjagen des Pentans wird das Rohprodukt bei 30°C Badtemperatur 0.1 Torr in eine auf 0°C gekühlte Sublimille kondensiert. Die spektroskopischen Daten (δ^1H 1.13ppm, $\delta^{11}B$ 2.4ppm in CH_2Cl_2) belegen die Bildung von 12a. Das Reaktionsprodukt wurde mit anderen Proben zusammen weiter gereinigt. Auf eine quantitative Auswertung wurde daher verzichtet.

Versuch 55 Zersetzung von Tris(tert.-butylboran) 12a

a) in Chlorbenzol

Tris(tert.-butylboran) 12a wurde in Chlorbenzol gelöst (50+50) und die Mischung nach dem Einschmelzen in ein NMR-Rohr (Test: 15 min. 150°C) im Kernresonanzspektrometer bei 134°C unter laufender Kontrolle zersetzt. Nach 4 h ist die Reaktion beendet. Das ^{11}B -NMR-Signal hatte sich von 82.2ppm auf 86.5ppm verschoben. Das Protonen-

NMR-Signal bei 1.13ppm (vor der Pyrolyse) nahm an Intensität laufend ab und es entsteht daraus ein Septett bei 2.07ppm ($J=6.5\text{Hz}$) und ein Dublett bei 1.21ppm ($J=6.5\text{Hz}$) sowie ein weiteres Dublett bei 0.90ppm ($J_{\text{CH}}=6.5\text{Hz}$) sowie ein Singulett bei 0.91ppm. Am Ende des Versuchs standen die Intensitäten der beiden ersten Signalgruppen, sowie die Summe der beiden letzten im Verhältnis 2:4:14. Hieraus folgt, daß ein Boran-Gemisch vorlag, das 6 mal so viele iso-Butylgruppen wie tert.-Butylgruppen enthielt, d.h. das Gemisch setzte sich aus ${}^t\text{BuB}(\text{Bu}^i)_2 : \text{B}(\text{Bu}^i)_3$ im Verhältnis 4:5 zusammen (vergl. Zit. 119). Die Isomerisierung folgt einem Zeitgesetz 1.Ordnung.

b) in Pyridin

Eine Mischung von Tris(tert.-butyl)boran 12a und Pyridin (Molverhältnis 1:3) wurde 2 Wochen bei 80°C gehalten. Die ${}^{11}\text{B}$ -NMR-spektroskopische Untersuchung ergab, daß die Intensität des Signals bei 82.2ppm (12a) zurückging und ein Dublett bei 10.6ppm (${}^1J_{\text{BH}} 105\text{Hz}$) anwuchs. Daneben beobachtet man ein zunächst schwaches Signal bei 51ppm (wahrscheinlich $({}^t\text{Bu})_2\text{BOBu}^t$, entstanden durch Oxidation). Nach 10 Tagen betrug das Intensitätsverhältnis der Signale bei 82, 10 und 51ppm 1.5:7.5:1. Die somit NMR-spektroskopisch nachgewiesene Verbindung $({}^t\text{Bu})_2\text{BH}\cdot\text{py}$ ließ sich bisher nicht in reiner Form isolieren.

Versuch 56 Tris(tert.-butyl)boran-Ammoniak 12b

Durch eine Lösung von $\text{B}(\text{Bu}^t)_3$ 12a in CH_2Cl_2 wird solange trockenes, gasförmiges NH_3 geleitet, bis die schwach exotherme Reaktion abgeklungen ist. Man entfernt alles Flüchtige bei $20^\circ\text{C}/10$ Torr. Der feste Rückstand sublimiert bei $60^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr rückstandsfrei. Nach zweimaliger Sublimation betrug der Schmelzpunkt $91-93^\circ\text{C}$.

NMR-Daten von 12b

$\delta^1\text{H}$: 3.0(1); 0.95(9)ppm (in CH_2Cl_2)

$\delta^{11}\text{B}$: -2.5ppm (in CH_2Cl_2)

$\delta^{13}\text{C}$: 25.6(1), 33.1(3)ppm (in CDCl_3)

$\delta^{14}\text{N}$: 378ppm (in CH_2Cl_2)

$\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{BN}$ (199.2)

Die Elementaranalyse der äußerst oxidationsempfindlichen Substanz scheiterte bisher. Die spektroskopischen Daten belegen jedoch die NH_3 -Addition sowie die Unversehrtheit der tert.-Butylgruppen.

Versuch 57 Lithium-tris(tert.-butyl)borat 12c

Eine Lösung von 1mmol Tris(tert.-butyl)boran 12a in Pentan wird bei RT mit der doppelten molaren Menge LiBu^t in Pentan versetzt. Im Verlauf von 2 h bildet sich ein voluminöser, bräunlich gefärbter Niederschlag und die Intensitätsabnahme des ^{11}B -NMR-Signals bei 82ppm zeigt abnehmende Borankonzentration in der Lösung. Nach Abziehen des Pentans löst man das Reaktionsgemisch in Diglyme. Die Lösung zeigt ein ^{11}B -NMR-Dublett bei -2.3ppm (J_{BH}^1 83Hz) und legt damit die Verbindung $\text{Li}(\text{RBu}^t)_3$ als Reaktionsprodukt nahe.

Versuch 58 Lithium-tris(tert.-butyl)methylborat 12d

2mmol $\text{B}(\text{Bu}^t)_3$ in 2ml Pentan werden mit der äquimolaren Menge von LiMe in Et_2O versetzt. Es fällt sofort ein weißer Niederschlag aus. Dieser wird abgetrennt, in Et_2O neuerlich aufgenommen und ^{11}B -NMR-spektroskopisch untersucht. Es findet sich ein scharfes Signal bei -11ppm. Das Verhältnis Li:B wurde zu 1:1 bestimmt. Die Untersuchung des Reaktionsprodukts ist noch nicht vollständig abgeschlossen.

Versuch 59 Bis(tert.-butyl)methylboran 14

Zu 51ml einer 1.57m LiBu^t-Lösung in Pentan wurden unter starkem Rühren 2.96g (20.0mmol) 3,5-Dimethyl-1,2,4,3,5-trithiadiborolan 3a so zugetropft, daß die Mischung zum Sieden kam. Nach Abkühlen und Abtrennen des Unlöslichen lieferte das Filtrat bei der fraktionierenden Destillation mit einer 50cm Drehbandkolonne bei 56°C/45 Torr 1.85g (33%) reines MeB(Bu^t)₂ 14. Wegen der großen Oxidationsempfindlichkeit von 14 wurden keine befriedigenden C/H-Werte erhalten. Nach dem ¹H-NMR-Spektrum war das Produkt jedoch frei von Verunreinigungen. (¹H-NMR zwei Signale im Verhältnis 6:1) NMR-Daten von 14

δ¹H 0.73(1); 1.03(3)ppm (in CH₂Cl₂)

δ¹¹B 85ppm (in CH₂Cl₂)

C₉H₂₁B (140.1)

Molmasse gef.: m/e 140 (¹¹B)

Versuch 60 Di(tert.-butyl)boramid 16a

Zu 2mmol Di(tert.-butyl)methylthioborolan 3c wird bei -78°C ein Überschuß NH₃ aufkondensiert. Beim Auftauen geht der zuerst gebildete weiße Niederschlag unter Gasentwicklung in Lösung. Das rohe Produkt wird bei 20°C 10⁻⁵ Torr unkondensiert, in CH₂Cl₂ aufgenommen und spektroskopisch untersucht.

NMR-Daten von 16a

δ¹H: 3.57(1); 0.90(9)ppm (in CH₂Cl₂)

δ¹¹B: 48.6ppm (in CH₂Cl₂)

C₇H₂₀BN 127.41

Der Versuch nach ^tBu₂BBR + 2NH₃ → ^tBu₂BNH₂ + NH₄Br 16a darzustellen, führte nur in sehr mäßiger Ausbeute zum gewünschten Produkt (Ausbeute 20%)⁽¹¹²⁾.

Versuch 61 Methylamino-bis(tert.-butyl)boran 16b

a) aus Di(tert.-butyl)methylthioboran 3c

Zu 0.52g (3.0mmol) 3c werden bei -78°C 0.19g (6.0mmol) Methylamin kondensiert. Nach dem Auftauen geht der zuerst gebildete Niederschlag unter Gasentwicklung in Lösung. Man zieht alles Flüchtige bei $20^{\circ}\text{C}/15$ Torr ab und kondensiert das Produkt rückstandsfrei bei $30^{\circ}/10^{-2}$ Torr direkt in ein NMR-Röhrchen. Laut NMR-Spektren handelt es sich um 16b, das in 95 proz. Reinheit anfällt. Für eine Destillation war die Ansatzgröße zu gering.

NMR-Daten von 16b

^1H : 3.87(1); 2.78(d)(3); 1.02(18)ppm $^3\text{J}_{\text{HCNH}}$ 6Hz (in CH_2Cl_2)

^{11}B : 46.3ppm (in CH_2Cl_2)

b) aus Di(tert.-butyl)borbromid 15

In einer Lösung von 3.2g (15.6mmol) 15 in 10ml CH_2Cl_2 wird bei -70°C 0.97g (31.2mmol) Methylamin aufkondensiert. Innerhalb 1 h läßt man auftauen und verjagt das Lösungsmittel (20°C , 15 Torr). Das flüssige Produkt wird vom Unlöslichen (MeNH_3Br) bei $30^{\circ}/10^{-2}$ Torr abkondensiert und über eine 50cm Drehbandkolonne destilliert. Man erhält zwei Fraktionen bei $51-53^{\circ}\text{C}/11$ Torr und $53^{\circ}\text{C}/11$ Torr. Die zweite Fraktion (2.2g, 92%) war zu ca. 95 proz. reines Methylaminodi-(tert.-butyl)boran 16b. Eine Redestillation bei $68.5^{\circ}\text{C}/25$ Torr zeigte keinen Reinigungseffekt. Daher wurde auf eine Elementaranalyse verzichtet.

$\text{C}_9\text{H}_{22}\text{BN}$ (154.8)

Molmasse gef.: m/e 155 (^{11}B).

Versuch 62 Di(tert.-butyl)borbromid 15

18g (104.7mmol) Di(tert.-butyl)methylthioboran 3c wird bei 0°C tropfenweise mit 10.9g (68.2mmol) Br_2 versetzt. Gegen Ende der Zugabe

bleibt eine leichte Bräunung der Lösung, die sich nicht mehr entfärbte. Daher wurde 1ml Hg zugegeben, um überschüssiges Br₂ zu binden. Die fraktionierende Destillation über eine 75cm-Drehbandkolonne erbrachte zwei Fraktionen bei 55-58°C/15 Torr (17.4g, 81%) und einen Nachlauf bei 58-60°C/15 Torr (3.4g), der im Kolben erstarrte. Die Hauptfraktion war NMR-spektroskopisch zu 90 proz. rein. Eine Redestillation dieser Fraktion erbrachte keine reinere Fraktion. Daher wurde auf Elementaranalysen verzichtet.

NMR-Daten von 15

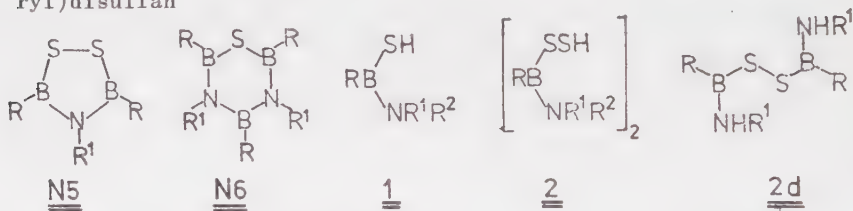
$\delta^1\text{H}$: 1.17ppm (in CH₂Cl₂)

$\delta^{11}\text{B}$: 82.7ppm (in CH₂Cl₂)

C₈H₁₈BBr (204.7)

7 Zusammenfassung

1. Der nukleophile Angriff primärer und sekundärer Amine auf Tri-thiadiborolane führt neben neuen Heterocyclen N5, N6 (im Fall primärer Amine) in die bisher unbekannten Stoffklassen der Aminomercaptoborane 1, Aminoperthioborane 2 sowie Bis(aminoboryl)disulfan



Hieraus folgt eine Konkurrenz inter- und intramolekularer Reaktionsschritte. NH_3 , H_2NMe und H_2NEt als sterisch anspruchslose Verbindungen begünstigen die intramolekulare Bildung cyclischer Reaktionsprodukte, tert.-Butylamin als sperriges Amin bevorzugt die intermolekulare Reaktion zum Aminomercaptoboran 1 ($\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}^1 = \text{tBu}$, $\text{R}^2 = \text{H}$) sowie zum Bis(aminoboryl)disulfan 2k ($\text{R} = \text{Me}$, $\text{R}^1 = \text{tBu}$).

Gleichartig verhalten sich sekundäre Amine. Es wird nachgewiesen, daß das als Abbauprodukt erwartete Aminoperthioboran 2 nicht als solches vorliegt, sondern als Aminaddukt an das in freier Form unbekannte Tetrathiadiborin:

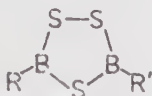


Der Ersatz der CH_3 -Gruppe gegen den tert.-Butylrest im Trithiadiborolan führt zu keiner Änderung der Produktverteilung bei der

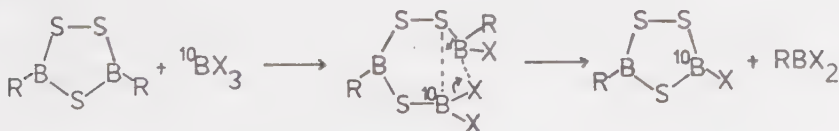
Aminolyse mit tert.-Butylamin. Folglich beeinflusst die tert.-Butylgruppe den Reaktionsverlauf nur wenig.

Weitere Einblicke in die Aminolyse sollten asymmetrische

R,R'-Diorganyltrithiadiborolane



gewähren. Ein relativ schneller Substituentenaustausch R/R' vereitelte die Isolierung reiner Produkte und damit dieses Ziel. Daher wurde ^{10}B -isotopenmarkiertes Trithiadiborolan mit "normalem" Trithiadiborolan gemeinsam der Aminolyse unterworfen und aufgrund der Isotopenverteilung im Azadithiadiborolidinprodukt N5 (R = CH_3 , $\text{R}^1 = \text{Ph}$), der intramolekulare Reaktionsverlauf bestätigt. Zusätzlich findet jedoch ein Bor-Austausch zwischen den Ringen statt. Mit Hilfe der ^{10}B -Isotopenmarkierung wird gezeigt, daß eine 10-Ring-Zwischenstufe für den Boraustausch zwischen zwei Trithiadiborolanmolekülen verantwortlich ist. Darüberhinaus klärte die Anwendung dieser Methode auch den Ablauf "exocyclischer" Substitution bei Dimethyltrithiadiborolanen: Die Substitution mit BX_3 -Verbindungen

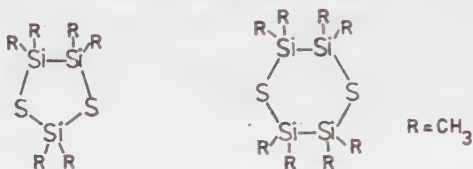


X=Halogen, OR, NR_2

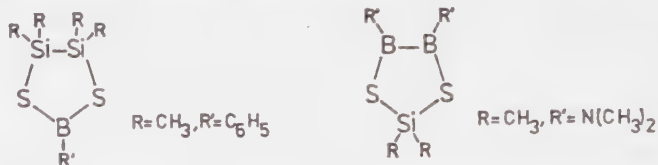
erfolgt unter gleichzeitiger Bor-Übertragung, nicht nach dem meist angenommenen 4-Zentren-Mechanismus. Analoges gilt auch für Hexamethylborazin und Trimethyl-azadithiadiborolidin. Damit zeichnet sich ab, daß derartige Substitutionsreaktionen bei Borheterocyclen

bevorzugt unter Ringöffnung und Ringschluß ablaufen.

2. Die Suche nach effektiveren Methoden zum Aufbau von Bor-Schwefel-Ringen zeigte, daß die Silthianspaltung von Hexamethyldisilthian mit Borhalogeniden nicht auf der Stufe $R(X)B - S - SiR'_3$ stehen bleibt, sondern weiterführt zu den entsprechenden Borthiinen. Im Gegensatz dazu übertragen die cyclischen Si-S-Verbindungen



ihren Schwefelgehalt nicht vollständig auf das Bor: Es entstehen die neuen heterocyclischen Ringgerüste,



wobei bevorzugt die Disilaneinheit freigesetzt wird.

3. Die isomerisierungsfreie Einführung von tert.-Butylgruppen in Borane gelingt durch nukleophile Substitution von B-gebundenen CH_3S -Gruppen. Dies ermöglicht nicht nur den Zugang zum Di(tert.-butyl)-trithiadiborolan, sondern über die Stufen ${}^tBuB(SCH_3)_2$ und $({}^tBu)_2BSCH_3$ auch die Synthese des bisher unbekannten Tris(tert.-butyl)borans. Dessen Dehydroborierung in Pyridin findet bei $80^\circ C$ statt, seine Isomerisierung zum Tris(iso-butyl)boran ab $125^\circ C$. Trotz der raumerfüllenden tert.-Butylreste werden Basen wie NH_3 , CH_3^- und H^- addiert.

8 Literaturverzeichnis

- 1 E.Wiberg und W.Sturm
 - a) Angew.Chem. 67, 483 (1955)
 - b) Z.Naturforsch. 8b, 529 (1953)
 - c) Z.Naturforsch. 10b, 113 (1955)
- 2 A.Stock und F.Blix, Ber.Deut.Chem.Ges. 34, 3039 (1901)
- 3 a) J.Goubeau und H.Keller, Z.Anorg.Allg.Chemie 272, 303 (1953)
b) J.Goubeau und H.W.Wittmeyer, ibid. 270, 16 (1952)
- 4 B.M.Mikhailov und T.A.Shchegoleva, Izv.Akad.Nauk SSSR, Otd.Khim. Nauk 1868, 1959
- 5 A.Finch und P.J.Gardner, J.Inorg.Nucl.Chem. 25, 927 (1963)
- 6 R.H.Cragg, M.F.Lappert und B.P.Tilley, J.Chem.Soc. A 947 1967
- 7 B.Z.Egan, S.G.Shore und J.E.Bonnell, Inorg.Chem. 3, 1024 (1964)
- 8 S.C.Malhotra, Inorg.Chem. 3, 862 (1964)
- 9 a) M.Schmidt und W.Siebert, Angew.Chem. 76, 687 (1964)
b) M.Schmidt und W.Siebert, Z.Anorg.Allg.Chemie 345, 87 (1966)
- 10 J.A.Forstner und E.L.Muettert, Inorg.Chem. 5, 164 (1966)
- 11 D.Nölle und H.Nöth, Z.Naturforsch. 27b, 1425 (1972)
- 12 D.Nölle, Dissertation, Universität München, 1975
- 13 J.Kroner, D.Nölle, H.Nöth und W.Winterstein, Z.Naturforsch. 29b, 476 (1974)
- 14 E.L.Muettert, The Chemistry of Boron and its Compounds, New York 1967
- 15 J.Goubeau, Angew.Chem. 78, 565 (1966)
- 16 H.Vahrenkamp, J.Organometal.Chem. 28, 181 (1971)
- 17 J.Kroner, D.Nölle und H.Nöth, Z.Naturforsch. 28b, 416 (1973)
- 18 J.Kroner, D.Nölle, H.Nöth und W.Winterstein, Chem.Ber. 108, 3807 (1975)
- 19 O.Gropen, E.W.Nielssen und H.M.Seip, J.Mol.Struct. 23, 289 (1974)
- 20 a) Progress in Boron Chemistry, Pergamon Press, Oxford
b) M.J.S.Dewar 1, 235 (1964)
c) H.Nöth, 3, 211 (1970)
d) B.M.Mikhailov, ibid, 3, 313 (1970)
- 21 M.Schmidt und W.Siebert, Z.Anorg.Allg.Chemie 345, 87 (1966)
- 22 H.Steinberg und R.J.Brotherton, Organoboron Chemistry, Vol.2 J.Wiley u.Sons - Interscience, New York 1966
- 23 G.H.Lee II, R.F.Porter, Inorg.Chem. 5, 1329 (1966)
- 24 W.Winterstein, Dissertation Universität München, 1977

- 25 D.Nölle, H.Nöth und T.Taeger, Chem.Ber. 110, 1643 (1977)
- 26 F.Riegel, Dissertation Universität Würzburg 1973
- 27 W.Siebert in 'Gmelin', Handbuch d.anorg.Chemie, Ergänzungswerk zur 8. Auflage, Bd. 19, Borverbindungen Teil 3
- 28 M.Schmidt und W.Siebert, Chem.Ber. 102, 2752 (1969)
- 29 H.Nöth und T.Taeger, Synth.Inorg.Organomet.Chem. im Druck
- 30 W.Siebert, Habilitationsschrift Universität Würzburg 1971
- 31 T.Onak, Organoborane Chem.; Organomet.Chem., A Series of Monographs; Acad.Press New York 1975
- 32 R.Köster, Angew.Chem. 75, 1079 (1963)
- 33 H.C.Brown, Hydroboration, W.A.Benjamin, New York 1962
- 34 H.Vahrenkamp, J.Organomet.Chem. 28, 167 (1971)
- 35 G.Brauer, Handbuch d.präp.anorg.Chemie 1, Enke-Verlag Stuttgart, 3.Auflage 1975, 236
- 36 E.L.Gamble, Inorg.Synth. 3, 27 (195)
- 37 R.Naslain in Inorg.Synth. 12, 146 (1970)
- 38 H.Nöth und P.Fritz, Z.Anorg.Allg.Chem. 322, 304 (1963)
a) H.Nöth und H.Vahrenkamp, J.Organomet.Chem. 11, 399 (1968)
- 39 K.Barlos, Dissertation Universität München 1977
- 40 D.S.Matteson, Organomet. Reaction Mechanisms
Organomet.Chem. 'A Series of Monographs', Acad.Press New York 1974
- 41 M.Nadler und R.F.Porter, Inorg.Chem. 6, 1192 (1966)
- 42 W.Storch, Dissertation Universität München 1974
- 43 a) H.P.Pommerening, Staatsexamensarbeit, Universität München 1974
b) H.P.Pommerening, Dissertation Universität München, i.Vorbereitg.
- 44 H.C.Newsom, W.G.Woods und A.L.McCloskey, Inorg.Chem. 2, 36 (1963)
- 45 W.Gerrard, H.R.Hudson und E.F.Mooney, J.Chem.Soc. [London] 1962, 113
- 46 A.Meller, Fortschr.chem.Forsch. 15, 146 (1970)
- 47 K.Niedenzu, D.H.Harrelson und J.W.Dawson, Chem.Ber. 94, 671 (1961)
- 48 T.T.Wang, P.J.Busse und K.Niedenzu, Inorg.Chem. 9, 2150 (1970)
- 49 B.M.Mikhailov, V.A.Dorokhov, N.V.Mostovoi, O.G.Boldgreva und M.N.Bochkareva, J.Gen.Chem. USSR 40, 1801 (1970)
- 50 M.Schmidt, F.R.Rittig und W.Siebert, Z.Naturforsch. 25b, 1344 (1970)
- 51 G.Brauer, Handbuch der präp.anorg.Chemie 1, Enke-Verlag Stuttgart, 315
- 52 G.E.Ryschkewitsch, J.J.Havris und H.H.Sisler, J.Amer.Chem.Soc. 80, 4514 (1958)

- 53 B.M.Mikhailov und A.F.Galkin, Izv.Akad.Nauk SSSR Otd.Khim.Nauk 1962, 619
- 54 E.W.Abel, W.Gerrard und M.F.Lappert, J.Chem.Soc. London 1957, 5051
- 55 R.Staudigl, pers.Mitteilung
- 56 T.Taeger, Diplomarbeit Universität München 1975
- 57 G.Biehl, Staatsexamensarbeit, Universität München 1977
- 58 J.Kroner, D.Nölle, H.Nöth und W.Winterstein, Chem.Ber. 108, 3807 (1975)
- 59 B.Wrackmeyer, Dissertation Universität München 1973
- 60 vergl.Zit. 12; die Rückreaktion ist nur unter Gleichgewichtsbedingungen begünstigt.
- 61 a) B.M.Mikhailov, T.K.Kozminskaya, N.A.Fedotov und V.A.Dorokhov, Dokl.Akad.Nauk SSSR 127, 1023 (1959)
b) B.M.Mikhailov und T.M.Kozminskaya, Izv.Akad.Nauk. SSSR, Otd. Khim.Nauk 1960, 2247
- 62 H.J.Becher, priv.Mitteilung
- 63 P.Fritsch, Staatsexamensarbeit Universität München 1977
- 64 B.M.Mikhailov und N.Bubnov, Dokl.Akad.Nauk SSSR 127, 571 (1959)
- 65 W.Siebert, E.Gast, F.Riegel und M.Schmidt, J.Organomet.Chem. 90, 13 (1975)
- 66 J.Bouix und R.Hillel, Can.J.Chem. 51, 292 (1973)
- 67 JUPAC Inorganic Rules, J.Amer.Chem.Soc. 82, 5525 (1960)
- 68 Hollemann-Wiberg, Lehrbuch d.anorganischen Chemie
- 69 B.M.Mikhailov und T.K.Kozminskaya, Zh.Obshch.Khim. 30, 3619 (1960)
- 70 B.M.Mikhailov und T.K.Kozminskaya, Izv.Akad.Nauk, Otd.Khim.Nauk SSSR 1962, 256
- 71 H.Nöth, priv.Mitteilung
- 72 M.F.Lappert und B.Prokai, J.Chem.Soc. A 1967, 129
- 73 M.Schmidt und W.Siebert, Angew.Chem. 78, 607 (1966)
- 74 R.H.Cragg, Quart.Rep.Sulfur Chem. 3, 53(1968)
- 75 T.A.Shechegoleva, E.M.Shashkova und B.M.Mikhailov, Izv.Akad.Nauk SSSR, Otd.Khim.Nauk 1961, 918
- 76 H.Nöth und H.Vahrenkamp, J.Organomet.Chem. 1b, 337 (1969)
- 77 H.Nöth und G.Mikulaschek, Chem.Ber. 94, 634 (1961)
- 78 P.A.McCusker, J.V.Marra und G.F.Hennion, J.Amer.Chem.Soc. 83, 1924 (1961)
- 79 G.F.Hennion, P.A.McCusker und J.V.Marra, J.Amer.Chem.Soc. 80 3481 (1958)

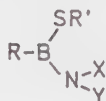
- 80 G.F.Hennion, P.A.McCusker und A.J.Rutkowski, J.Amer.Chem.Soc. 80, 617 (1958)
- 81 B.M.Mikhailov, V.A.Dorokhov und T.A.Shchegoleva, Izv.Akad.Nauk SSSR, Otd.Khim.Nauk 1963, 498
- 82 W.Siebert, E.Gast und Max Schmidt, J.Organomet.Chem. 23, 329 (1970)
- 83 E.Wiberg, Naturwissenschaften 35, 182; 212 (1948)
- 84 G.E.Ryschkewitsch, W.S.Brey Jr. und Saji, J.Amer.Chem.Soc. 83, 1010 (1961)
- 85 H.Watanabe, T.Totani, K.Tori und T.Nakagawa, Proc.XIIIth Colloque Ampère, North Holland 1965, 374
- 86 P.A.Barfield, M.F.Lappert und J.Lee, J.Chem.Soc. A 1968, 554
- 87 P.A.Barfield, M.F.Lappert und J.Lee, Proc.Chem.Soc. London 1961, 421
- 88 D.Imbery, A.Jaescheke und H.Friebolin, Org.Magn.Reson. 2, 271 (1970)
- 89 H.Beall und C.H.Bushweller, Chem.Rev. 73, 470 (1973)
- 90 H.Nöth und H.Vahrenkamp, Chem.Ber. 99, 1049 (1965)
- 91 R.Goetze, Dissertation Universität München 1976
- 92 R.Hillel, J.Bouix und M.P.Forel, Bull.Soc.Chim. 1974, 83
- 93 B.Wrackmeyer, pers.Mitteilung
- 94 M.F.Hawthorne, J.Amer.Chem.Soc. 83, 1345 (1961)
- 95 A.Friebolin, R.Reusch und H.Wendel, Org.Magn.Reson. 8, 287 (1976)
- 96 C.H.Bushweller, P.E.Stevenson, J.Golini und J.W.O'Neil, J.Phys. Chem. 74, 1155 (1970)
- 97 T.Totani, K.Tori, J.Murakami und H.Watanabe, Org.Magn.Reson. 3, 627 (1971)
- 98 A.Jaescheke, H.Muensch, H.G.Schmidt, H.Friebolin und A.Mannschreck, J.Mol. Spectrosc. 31, 14 (1969)
- 99 G.Binsch, Top.Stereochem. 3, 97 (1968)
- 100 H.Shanan-Atidi und K.H.Bar-Eli, J.Phys.Chem. 74, 961 (1970)
- 101 E.Kleinpeter, R.Widera und M.Mühlstädt, J.prakt.Chem. 319, 133 (1977)
- 102 R.M.Lynden Bell "Progress in NMR-Spectroscopy" Vol.2; J.W.Emsley, J.Feeney und L.H.Sutcliffe, Ed.Pergamon Press, N.Y. 1967
- 103 U.Schuchardt, Dissertation Universität München 1973
- 104 H.Vahrenkamp, Dissertation Universität München 1967
- 105 P.Wittmann, Fortgeschr.Praktikum, Universität München 1976
- 106 E.W.Abel, D.A.Armitage und R.P.Bush, J.Chem.Soc. 1965, 3045
- 107 E.W.Abel, D.A.Armitage und R.P.Bush, J.Chem.Soc. 1965, 7098

- 108 R.H.Cragg, M.F.Lappert und B.P.Tilley, J.Chem.Soc.A 1967, 947
109 C.Eaborn, Organosilicon Compounds, Butterworth Scient. Publ.
London (1960)
110 R.Ullmann, Dissertation Universität München 1975
111 K.Moedritzer, J.Organomet.Chem. 21, 315 (1970)
112 D.Sedlak, Fortgeschr.Praktikum, Universität München 1977
113 E.Krause und P.Nobbe, Ber.dtsch.Chem.Ges. 64, 2112 (1931)
114 H.C.Brown, J.Amer.Chem.Soc. 67, 114;374 (1945)
115 H.C.Brown, J.Amer.Chem.Soc. 67, 378 (1945)
116 M.H.Abraham und A.G.Davies, J.Chem.Soc. 1959, 429
117 G.W.Kramer und H.C.Brown, J.Organomet.Chem. 73, 1 (1974)
118 L.Miginiaac und J.Blais, J.Organomet.Chem. 29, 349 (1970)
119 A.G.Davies, D.G.Hare und R.F.M.White, J.Chem.Soc. 1960, 1040
120 G.F.Hennion, P.A.McCusker und J.V.Marra, J.Amer.Chem.Soc. 81,
1768 (1959)
121 M.F.Hawthorne, J.Amer.Chem.Soc. 82, 748 (1960)
122 M.F.Hawthorne, ibid. 82, 1886 (1960)
123 M.F.Hawthorne, ibid. 83, 833 (1961)
124 M.F.Hawthorne, ibid. 83, 2671 (1961)
125 A.G.Davies, D.G.Hare und R.F.M.White, Chem.Ind.London 1960, 566
126 A.G.Davies, D.G.Hare und R.F.M. White, Chem.Ind.London 1959, 1315
127 A.G.Davies, D.G.Hare und R.F.M. White, J.Chem.Soc. 1961, 341
128 P.A.McCusker, E.C.Ashby und H.S.Makowski, J.Amer.Chem.Soc. 79,
5179 (1957)
129 G.F.Hennion, P.A.McCusker, E.C.Ashby und A.J.Rutkowski, J.Amer.
Chem.Soc. 79, 5190 (1957)
130 F.M.Rossi, P.A.McCusker und G.F.Hennion, J.Org.Chem. 32, 450 (1967)
131 A.T.Cocks und K.W.Egger, J.Chem.Soc. A 1971, 3606
132 Gmelin, Handbuch der anorg.Chemie, Ergänzungswerk zur 8.Auflage,
Bd.19, Borverbindungen 1-13.
133 A.Pelter, K.Rowe, D.N.Sharrocks, K.Smith und C.Subrahmanyam,
J.Chem.Soc. Dalton Trans. 1976, 2087
134 W.Fuß und H.Bock, J.Chem.Phys. 61, 1613 (1974)
135 H.Bachhuber, H.Nöth und T.Taeger, unveröffentlicht
136 D.Henneberg, H.Damen und R.Köster, Liebigs Ann.Chem. 640,
52 (1961)
137 D.J.Pasto und P.E.Timony, Org.Mass.Spectrom. 10, 222 (1975)

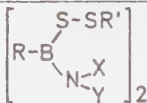
- 138 J.E.Burch, W.Gerrard, M.Howarth und E.E.Mooney, J.Chem.Soc. 1960, 4916
- 139 E.Louis und G.Urry, Inorg.Chem. 7, 1253 (1968)
- 140 U.Wannagat und O.Brandstätter, Monatsh.Chem. 94, 1090 (1963)
- 141 L.J.Smith und O.H.Emerson, Org.Synth.Coll.Vol III, 1955, 152
- 142 R.H.Cragg, J.P.Husband und A.F.Western, J.Inorg.Nucl.Chem. 35, 3685 (1973)
- 143 J.Goubeau und A.Wittmeyer, Z.Anorg.Allg.Chem. 270, 16 (1952)
- 144 J.T.Baker, Chemical Co. Philipsburg, N.Y.
- 145 D.A.Armitage, M.J.Clark, A.W.Sinden, J.N.Wingfield, E.W.Abel und E.J.Louis, Inorg.Synth. 15, 207 (1974)

Numerierung der wichtigsten Verbindungen

Aminomercaptoborane und einige
Derivate

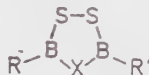


R	R'	X	Y	Verbindung
Me	H	H	Me	<u>a</u>
Me	H	H	Et	<u>b</u>
Me	H	H	ⁱ Pr	<u>c</u>
Me	H	H	^t Bu	<u>d</u>
Me	Me	H	Me	<u>i</u>
Me	Me	H	ⁱ Pr	<u>k</u>
Me	Me	H	^t Bu	<u>l</u>
Me	H	Me	Me	<u>f</u>
Me	H	Me	Ph	<u>g</u>
Me	H	(CH ₂) ₅		<u>h</u>
Me	Me	Me	Me	<u>n</u>
^t Bu	H	H	^t Bu	<u>t</u>
^t Bu	Me	H	Et	<u>v</u>
^t Bu	Me	H	ⁱ Pr	<u>w</u>
^t Bu	Me	H	^t Bu	<u>x</u>



Me	H	Me	Me	<u>f</u>
Me	H	H	Et	<u>b</u>
Me	H	H	ⁱ Pr	<u>c</u>
Me	H	H	^t Bu	<u>k</u>

Trithiadiborolane und Azadithia-
diborolidine 5 und N5



R	X	R'	Verbindung
Me	S	Me	<u>a</u>
Br	S	Br	<u>b</u>
^t Bu	S	^t Bu	<u>c</u>
Et	S	Et	<u>d</u>
Me ₂ ^N	S	NMe ₂	<u>e</u>
ⁿ BuO	S	OBu ⁿ	<u>f</u>
Me	S	Br	<u>ab</u>
^t Bu	S	Br	<u>cb</u>
Me	S	NMe ₂	<u>ae</u>
^t Bu	S	NMe ₂	<u>ce</u>
Me	S	OBu ⁿ	<u>af</u>
Me	S	Et	<u>ad</u>
Me	S	^t Bu	<u>ac</u>
Me	NH	Me	<u>N5a</u>
Me	NMe	Me	<u>b</u>
Me	NEt	Me	<u>c</u>
Me	N ⁱ Pr	Me	<u>d</u>
Me	NPh	Me	<u>e</u>

MeB(SMe)₂ 2a; ^tBuB(SMe)₂ 2b; (^tBu)₂BSMe 2c

(^t Bu) ₃ B	<u>12a</u>	(^t Bu) ₂ BMe	<u>14</u>
(^t Bu) ₃ B NH ₂	<u>12b</u>	(^t Bu) ₂ BBr	<u>15</u>
[(^t Bu) ₃ BH]Li	<u>12c</u>	(^t Bu) ₂ BNH ₂	<u>16a</u>
[(^t Bu) ₃ BMe]Li	<u>12d</u>	(^t Bu) ₂ BNHMe	<u>16b</u>

Dank

Für die freundschaftliche Unterstützung **und** vielen anregenden Ratschläge möchte ich mich bei allen Kollegen recht herzlich bedanken. Für den Einsatz eigener Arbeitszeit bei der Aufnahme von ^{10}B , ^{11}B , ^{14}N und ^{13}C -Spektren bin ich den Herren Dr.B.Wrackmeyer, Dr.R.Goetze, Dr.D.Nölle, Dr.H.Fußstetter, Dipl.Chem. M.Seitz, Dipl.Chem. L.Waldmann sowie Herrn Dipl.Chem. K.Barlos für einige ^1H -Spektren zu großem Dank verpflichtet.

Mein Dank gilt ebenso den Mitarbeitern des Hauses:

Herrn Lenke und Herrn Giesa (Glasbläserei); Frau Hanatschek (IR-Spektroskopie); Frau Moser und Herrn Schönauer (Mikroanalyse), Herrn Kapp und Herrn Fooken (Gas- und Chemikalienausgabe). Besonderer Dank gebührt Fräulein U.Britzke, die die meisten Zeichnungen dieser Arbeit anfertigte, sowie Frau G.Ziegler für die unermüdliche Hilfe bei der Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren. Herrn Dr.Bachhuber und Frau D.Ewald danke ich für die geduldige Hilfe bei massenspektroskopischen Problemen.

Ganz besonders möchte ich Herrn Dipl.Phys. F.Bachmann für seine stete Hilfe, nicht nur bei mathematischen Problemen, danken. Für die gute Zusammenarbeit bei präparativen Arbeiten danke ich Frau G.Biehl und den Herren P.Wittmann, D.Sedlak, R.Staudigl und besonders P.Fritsch, die mich im Rahmen ihrer Forschungspraktika unterstützten. Frau v.Heydebrand sei für ihre Mühe beim "Tippen" der Arbeit recht herzlich gedankt.

Lebenslauf

Tilman Lüdecke Taeger

geboren am 25. September 1946 in Fürstenfeldbruck

Eltern: Margarete Taeger, geb. Westermayer
 Dr.med.habil Harald Taeger, Internist

1952-1956 Volksschule Fürstenfeldbruck

1956-1967 Besuch des mathematisch-naturwissenschaftlichen
 Gymnasiums in Fürstenfeldbruck

Juli 1967 Reifeprüfung

Ab SS 68 Studium der Chemie an der Universität München

Okt. 1970 Diplomchemiker-Vorprüfung

Okt. 1973 Diplomchemiker-Hauptprüfung

Nov. 1973 Anfertigung der Diplomarbeit
 bis
Jan. 1975

Jan. 1975 Anfertigung der Doktorarbeit am Institut für
 bis
 Anorganische Chemie der Universität München

Juni 1977 unter Anleitung von Herrn Prof.Dr.H.Nöth

Juni 1971 Verheleichung mit der Realschullehrerin
 Ulrike Taeger geb. Mietaschk

5.12.1977 Geburt unseres Sohnes Sebastian

APPENDIX

1. The first of these is the

second of the two, and is the first of the

third of the two, and is the first of the

fourth of the two, and is the first of the

fifth of the two, and is the first of the

sixth of the two, and is the first of the

seventh of the two, and is the first of the

eighth of the two, and is the first of the

ninth of the two, and is the first of the

tenth of the two, and is the first of the

eleventh of the two, and is the first of the

twelfth of the two, and is the first of the

thirteenth of the two, and is the first of the

fourteenth of the two, and is the first of the

fifteenth of the two, and is the first of the

sixteenth of the two, and is the first of the

seventeenth of the two, and is the first of the

eighteenth of the two, and is the first of the

